

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

*Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 611*

*ISSN 1213-418X*

**Věra Mazánková**

**PLAZMOCHEMICKÉ PROCESY  
A JEJICH APLIKACE**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
Fakulta chemická  
Ústav fyzikální a spotřební chemie

Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.

# PLAZMOCHEMICKÉ PROCESY A JEJICH APLIKACE

PLASMACHEMICAL PROCESSES  
AND THEIR APPLICATIONS

ZKRÁCENÁ VERZE HABILITAČNÍ PRÁCE  
V OBORU  
FYZIKÁLNÍ CHEMIE



BRNO 2018

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Elektrický výboj, dohasínající plazma, prebiotické atmosféry, diagnostika plazmatu.

## **KEYWORDS**

Electrical discharge, post discharge - afterglow, prebiotic atmospheres, plasma diagnostic.

## **MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE:**

Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně

# OBSAH

PŘEDSTAVENÍ AUTORKY .....	4
1 ÚVOD .....	5
2 PLAZMOCHEMICKÉ PROCESY V DOUTNAVÉM VÝBOJI A JEHO DOHASÍNÁNÍ. 6	
2.1 Stav problematiky .....	6
2.2 Shrnutí dosažených výsledků .....	10
2.2.1 Dohasínání doutnavého výboje v argonu s různými příměsemi .....	10
2.2.2 Vliv příměsí na dohasínající dusíkové plazma .....	11
3 ELEMENTÁRNÍ PROCESY V PREBIOTICKÝCH ATMOSFÉRÁCH ZKOUMANÉ POMOCÍ KLOUZAVÉHO OBLOUKOVÉHO VÝBOJE .....	14
3.1 Stav problematiky .....	14
3.2 Shrnutí dosažených výsledků .....	19
3.2.1 Experimenty se směsí plynů $N_2 + CH_4 + CO_2$ .....	19
3.2.2 Experimenty se směsí plynů $N_2 + CH_4$ .....	20
4 APLIKACE DIELEKTRICKÉHO BARIÉROVÉHO VÝBOJE .....	22
4.1 Stav problematiky .....	22
4.2 Shrnutí dosažených výsledků .....	25
4.2.1 Tvorba ozónu na povrchu elektrod v reaktoru .....	25
4.2.2 Depozice a funkcionalizace CNT .....	27
5 ZÁVĚR .....	28
POUŽITÁ LITERATURA .....	29
ABSTRAKT .....	31
ABSTRACT .....	31

## PŘEDSTAVENÍ AUTORKY

### Osobní údaje

Jméno a příjmení: Věra Mazánková  
Datum narození: 11.6. 1972, Vyškov  
Adresa bydliště: Vlárská 7, Brno 627 00  
E-mail: [mazankova@fch.vutbr.cz](mailto:mazankova@fch.vutbr.cz)



### Vzdělání

2004 - 2009 **Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně**  
Doktorské studium, obor fyzikální chemie - udělen titul Ph.D.  
2004 - 2005 **Centrum vzdělávání a poradenství, Vysoké učení technické v Brně**  
Doplňující pedagogické studium pro pedagogy VUT  
1990 - 1995 **Přírodovědecká fakulta, Masarykovy universita**  
Magisterské studium, obor fyzika - udělen titul Mgr.

### Pracovní zkušenosti

2004 - doposud Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně,  
2017 - doposud Fakulta vojenských technologií, Univerzita obrany  
2010 - 2015 Přírodovědecká fakulta, Masarykovy universita,  
1996 - 2004 Mateřská dovolená  
1995 - 1996 Gity a.s., Mariánské nám. 1, 617 00 Brno

### Odborné zaměření

Výzkum v oblasti fyziky a chemie plazmatu se zaměřením na elektrické výboje a jejich využití. Diagnostika výbojů zejména metodou optické emisní spektroskopie. Tvorba a funkcionalizace uhlíkových nanotrubek (CNT) pomocí dielektrického bariérového výboje za různých experimentálních podmínek. Diagnostika CNT pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací.

### Pedagogická činnost

Přednášky z fyziky plazmatu, výuka cvičení z matematiky, fyziky a fyzikální chemie, praktika a laboratorní cvičení z fyziky a plazmochemie. Vedení středoškolských studentů v rámci Středoškolské odborné činnosti – 4 obhájené práce. Vedení studentů bakalářského a magisterského studijního programu – 8 obhájených bakalářských prací, 5 obhájených diplomových prací.

### Vědecké stáže

2013, 2015 1 měsíc, ERASMUS (výuka), Ghent University, Ghent, Belgie  
2014 - 2018 celkem 5 měsíců, CEEPUS (vědecko-výzkumná činnost), University of Innsbruck, Innsbruck, Rakousko  
2012 - 2018 celkem 12 měsíců, ERASMUS, CEEPUS a COST-STSM (Short Term Scientific Mission), Univerzita Komenského v Bratislavě

### Grantová aktivita

2015 - 2017 COST Action CM1401, MŠMT ČR, LD15010: Studium chemických reakcí astrofyzikálně relevantních atomů, iontů a molekul - hlavní řešitelka.  
2016 - 2017 projekt JCOMM - podpora SOČ - spoluřešitelka.

### Publikační činnost

Spoluautorka 21 publikací indexovaných v databázích WoS a SCOPUS. Autorka a spoluautorka kompletních e-learningových kurzů pro pět předmětů vyučovaných na FCH VUT.

# 1 ÚVOD

Předkládaná habilitační práce s názvem „Plazmochemické procesy a jejich aplikace“ je věnována výsledkům experimentů s různými typy výbojů, kterým jsem se věnovala v posledních deseti letech na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně a ve spolupráci s Přírodovědeckou fakultou Masarykovy univerzity. Práce je logicky rozčleněna do tří kapitol podle typu výbojů a jejich aplikací, se kterými byly experimenty provedeny.

Nízkotlaké výboje jsou specifickou skupinou výbojů a mají své výhody i nevýhody. Nevýhodou je rozhodně nutnost použití rozměrných a drahých vakuových aparatur a složitá je i případná manipulace se substráty, které mohou být v aparatuře plazmově upravovány. Značnou výhodou nízkotlakých vakuových technologií je však možnost dobře definovat pracovní podmínky výbojů včetně čistoty pracovní atmosféry, protože čistota může ovlivnit nejen samotný výboj, ale i plazmochemické reakce probíhající v systému. Proto se nízkotlaké výboje používají zejména pro studium elementárních procesů probíhajících v plazmatu a pomocí vhodných diagnostických metod lze takto získat cenná kinetická data. V předložené práci a přiložených publikacích se zabývám doutnavým elektrickým výbojem za nízkého tlaku a jeho využití.

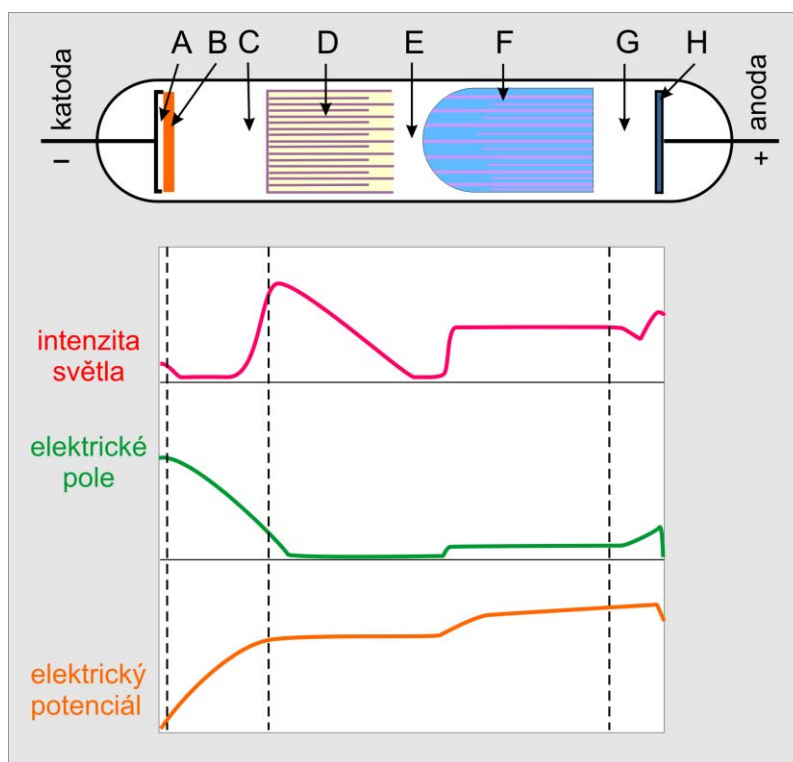
Výboje za atmosférického tlaku jsou pro řadu aplikací velmi zajímavou alternativou nízkotlakých výbojů a v posledních desetiletích je vysoký nárůst zájmu o jejich výzkum. Výhodou je, že nevyžadují nákladný vakuový systém a koncentrace aktivních částic v plazmatu generovaném za atmosférického tlaku může být mnohonásobně vyšší oproti nízkotlakým elektrickým výbojům. Výboje mohou být v různé konfiguraci podle toho, k jaké aplikaci následně slouží. V konfiguraci dielektrického bariérového výboje jsou zejména aparatury pro opracování povrchů různých materiálů, ale také pro růst uhlíkových nanotrubelek nebo pro generaci ozónu. Výboje za atmosférického tlaku mohou být generovány přímo v prostředí laboratoře, nebo v reaktoru, kde lze vytvořit atmosféru z různých směsí plynů.

Zejména jsou zajímavé výboje s nerovnovázným plazmatem, které není v termodynamické rovnováze. V tomto případě bývá teplota elektronů několik desítek tisíc Kelvinů, zatím co teplota iontů a neutrálního plynu je jen o pár desítek stupňů vyšší než pokojová teplota. V takovémto typu plazmatu pak mohou probíhat reakce, které by jinak za nízkých teplot neprobíhaly (např. generace ozónu v dielektrickém bariérovém výboji). Dalšími významnými průmyslovými aplikacemi využívajícími nerovnovážné plazma jsou depozice tenkých vrstev za nízkých teplot a modifikace povrchu polymerů.

## 2 PLAZMOCHEMICKÉ PROCESY V DOUTNAVÉM VÝBOJI A JEHO DOHASÍNÁNÍ

### 2.1 STAV PROBLEMATIKY

Doutnavý výboj je samostatný typ elektrického výboje vytvářející nízkoteplotní a nerovnovážné plazma (viz. obr. 1). Diagnostika, aplikace i modelování elementárních procesů probíhajících v doutnavém výboji jsou stále aktuální témata v oblasti chemie a fyziky plazmatu (Pintassilgo et al. 2010, Moisan et al. 2013). Doutnavý výboj má svá specifika, je provozován za sníženého tlaku (stovky až tisíce Pa) při relativně malém proudu (desítky až stovky mA). V kladném sloupci doutnavého výboje vzniká neizotermické plazma s teplotou elektronů kolem 10 000 K, teplota iontů a neutrálního plynu není příliš vyšší než laboratorní teplota (300 K). Doutnavý výboj lze generovat také při vyšších tlacích nebo i při tlaku atmosférickém. Tato konfigurace však není běžná a také chování výboje není zcela typické pro tento druh výboje, délka výboje v tomto případě je jen několik milimetrů. Za nízkých tlaků má typická výbojová trubice délku deset až několik desítek centimetrů a průměr v jednotkách centimetrů.



Obr. 1: Charakteristické oblasti doutnavého výboje: A - Astonův tmavý prostor, B - katodová vrstva, C - katodový tmavý prostor, D - záporné světlo, E - Faradayův tmavý prostor, F - kladný sloupec, G - anodový tmavý prostor, H - anodové světlo (Aldebaran).

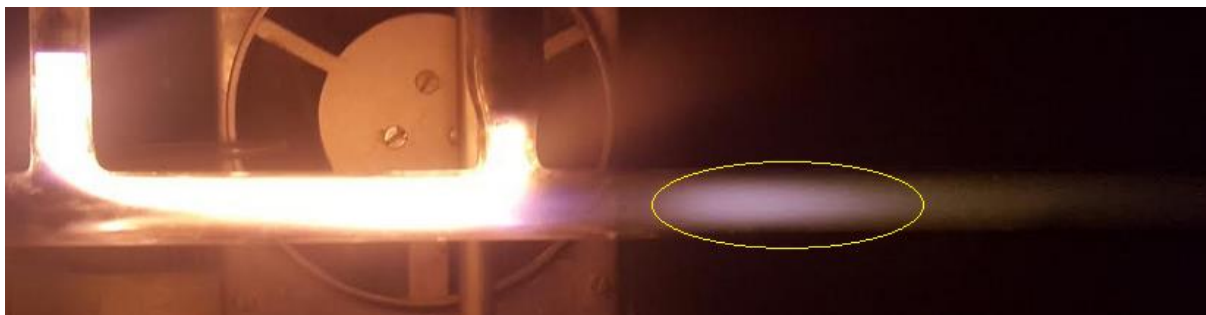
Doutnavý výboj je zdrojem elektronů, kladných i záporných iontů a radikálů (O, H, N...) a lze ho provozovat ve stacionárním nebo v průtokovém režimu. Průtokový režim má tu výhodu, že produkty vznikající ve výboji jsou unášeny proudem neutrálního plynu do připojené trubice do prostoru tzv. dohasínání (afterglow). V této části se už nenachází žádný zdroj energie, dochází k relaxaci produktů z aktivního výboje. Pomocí kapilárních trubic je možné do části dohasínání přidávat ještě další reaktanty a studovat probíhající reakce. Tato metoda se nazývá metoda proudové trubice (flow tube). Rychlost proudění neutrálního plynu v trubici je kolem 100 m/s a



měření koncentrace částic nebo intenzity vznikajícího záření podél trubice potom umožňuje určit rychlostní konstanty reakcí. Tímto způsobem se převede měření v čase na měření v různých místech trubice. Konfigurace v průtokovém režimu je vhodná zejména pro studium elementárních procesů a získávání kinetických dat. Tímto způsobem lze studovat rekombinaci elektronů a kladných iontů, rekombinaci kladných a záporných iontů a záchyt elektronů na elektronegativních molekulách. V tomto případě se koncentrace elektronů a iontů měří Langmuirovou sondou a tato metoda se pak označuje jako Flowing Afterglow Langmuir Probe (FALP) (Smith et al. 1994). Další modifikace této metody spočívá v tom, že se mezi výboj a proudovou trubicí vloží kvadrupólový filtr, který umožňuje vybrat ze vzniklých iontů pouze jeden a pak studovat jeho reakce s neutrálními částicemi. Tato metoda se nazývá Selected Ion Flow Tube (SIFT) (Smith et al. 2004). SIFT se využívá rovněž ke studiu reakcí iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  s neutrálními molekulami (tzv. přenos protonu). Reakce s přenosem protonu se nyní využívají v komerčních hmotnostních spektrometrech k analýze stopových množství organických látek.

V doutnavém výboji rovněž vznikají metastabilní částice (např.  $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$  v argonovém výboji,  $\text{N}_2(\text{A})$  v dusíkovém výboji) a radikály (např. O, N), takže v proudové trubicí lze studovat jejich reakce s neutrálními částicemi.

Značná část dosud publikovaných prací se zabývá především studiem plazmatu čistého dusíku a jeho dohasínání. V dusíkovém dohasínání jsou totiž přítomné metastabilní molekuly a dusíkové atomy – mluví se o tzv. aktivním dusíku. Přidání příměsí k dusíku ale významně mění kinetické procesy a tím i mechanismy přenosu energie v plazmatu (Ricard 1996). Obvykle jsou v praktických aplikacích přítomny příměsí uhlovodíků, kyslík a vodní páry. Jejich vliv ve stopové úrovni byl detailně studován např. pro uhlíkaté sloučeniny (Krčma 2003). Typický obrázek doutnavého výboje v čistém dusíku s částí dohasínání je na obr. 2.



Obr. 2: Doutnavý výboj s dohasínáním v čistém dusíku s viditelným efektem pink afterglow (na obrázku označeno žlutou elipsou) pro průtok plynu 800 sccm a celkový tlak 1000 Pa.

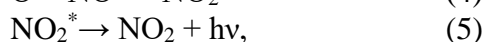
Dohasínání v čistém dusíku je specifické tím, že zde vzniká známý efekt tzv. pink afterglow, který je na obrázku zřetelně vidět.

Vhodnou diagnostickou metodou pro studium elementárních procesů v dohasínajícím plazmatu je optická emisní spektroskopie (OES). Z optického emisního spektra je možné zjistit složení plazmatu a vypočítat elektronovou, rotační a vibrační teplotu (Ricard 1996). Jestliže není spektrometr nakalibrován na absolutní měření, což nebývá, lze z naměřených intenzit zjistit pouze relativní koncentrace jednotlivých složek plazmatu. Existují však metody, jak lze i z relativních měření získat absolutní koncentrace určitých částic.

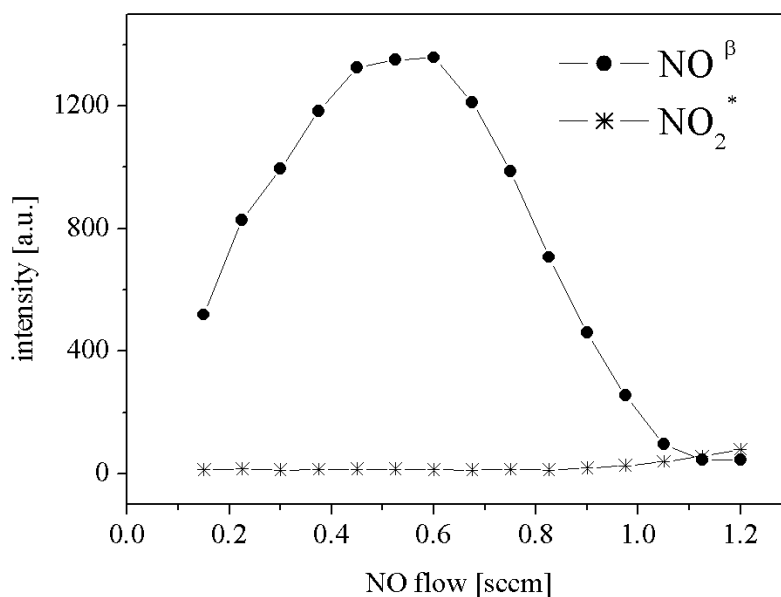
Jedná se zejména o titrační metody (Ricard 1996), kdy do výboje nebo dohasínání přidáváme další složku. Ta reaguje s částicemi v systému a z její známé koncentrace lze stanovit koncentraci částic, se kterými reaguje. Typickým případem je titrace NO do dusíku nebo do směsi dusíku s kyslíkem. Ze známé koncentrace NO (měřené pomocí průtokoměru) lze pak určit koncentraci atomárního dusíku a atomárního kyslíku.



Reakce probíhající v systému jsou následující:



kde M je třetí těleso (např. stěna reaktoru). Reakcí (1) reaguje atomární dusík s přidávaným NO za vzniku atomárního kyslíku a molekulárního dusíku. Reakce (1) je rychlá reakce. Pomalou reakcí (2) z atomárního dusíku a kyslíku vzniká excitovaný stav  $\text{NO}^*$  a ten vyzáří foton (v oblasti spektrálního pásu  $\text{NO}^\beta$ ), reakce (3). Reakce (4) je opět pomalá, reaguje atomární kyslík s NO za vzniku excitovaného stavu  $\text{NO}_2^*$ . Jestliže je koncentrace NO menší než koncentrace atomárního dusíku, tak reakcí (1) vznikne atomární kyslík a dále převáží reakce (2) a ve spektrech se objeví spektrální pás  $\text{NO}^\beta$ . Jestliže je koncentrace NO větší než koncentrace atomárního dusíku, tak je veškerý atomární dusík spotřebován v reakci (1) ke vzniku atomárního kyslíku a dále převáží reakce (4). Excitovaný stav  $\text{NO}_2^*$  pak vyzáří v oblasti zeleného kontinua. Při rovnosti koncentrací NO a N v rovnici (1) není emitováno žádné záření a tento případ se nazývá tzv. dark point. Z naměřených intenzit  $\text{NO}^\beta$  a  $\text{NO}_2^*$  pak v závislosti na průtoku NO lze tento bod stanovit, jak je ukázáno na obr. 3. Jedná se o průsečík závislostí, kde koncentrace NO potom odpovídá koncentraci N. Na obr. 4 je vidět, jak experiment vypadá pro různé koncentrace NO.

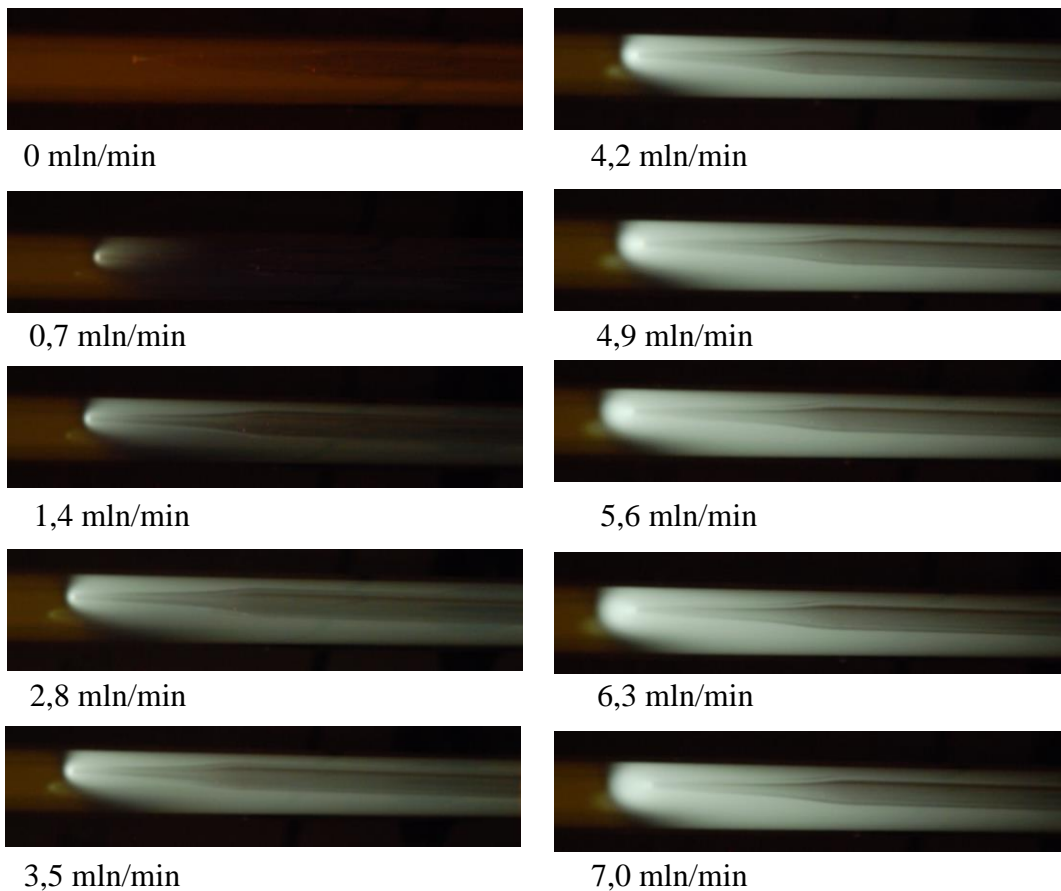


Obr. 3: Průběh intenzit  $\text{NO}^\beta$  a  $\text{NO}_2^*$  v závislosti na průtoku NO pro čistý dusík s titrací NO v čase dohasínání 60 ms.

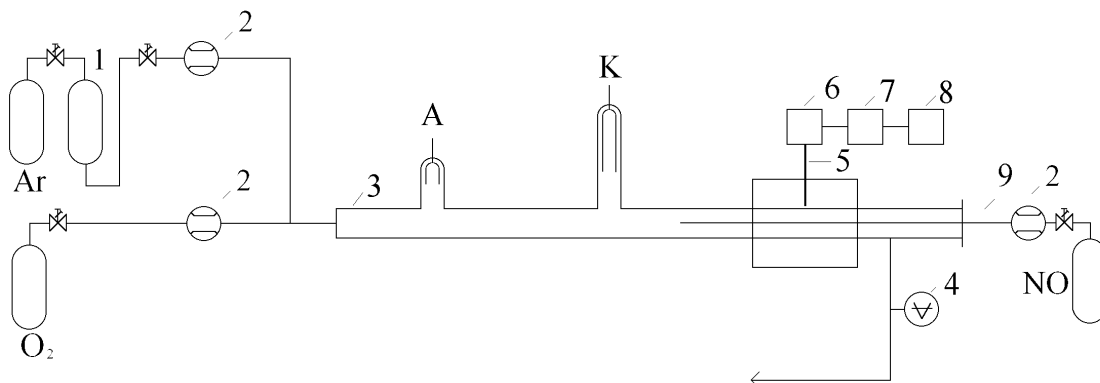
Problematikou dohasínajících výbojů a jejich diagnostikou jsem se zabývala na Fakultě chemické VUT už ve své dizertační práci s názvem „Spektroskopické studium dohasínajících výbojů v dusíku a jeho směsích“. V experimentech jsem pokračovala i dále za účelem studia elementárních procesů v dohasínajícím plazmatu. Experimentální data byla použita pro tvorbu kinetického modelu, který vznikl ve spolupráci s kolegy z Přírodovědecké fakulty Masarykovy Univerzity. Všechny experimenty byly provedeny v aparatuře nacházející se na Fakultě chemické VUT v Brně.

Aparatura je tvořena křemennou trubicí, v jejíž jedné části se nacházejí molybdenové elektrody a následující část tvoří dohasínání (viz obr. 2). Schéma aparatury v konfiguraci se dvěma větvemi

jdoucími do aktivního výboje a kapilární trubicí v části dohasínání je na obr. 5. Na elektrody je přiloženo stejnosměrné napětí, jedná se tedy o doutnavý elektrický výboj, který je stručně popsán výše. Měření byla prováděna v průtokovém režimu za různých experimentálních podmínek.



Obr. 4: Záření při různých průtocích NO kapilární trubicí v dohasínání čistého dusíku. Kapilára je zavedena do proudové trubice zprava.



Obr. 5: Schéma experimentální aparatury. 1 – katalyzátor Oxiclear, 2 – průtokoměry, 3 – výbojová trubice z křemene, 4 – tlakoměrka, 5 – optické vlákno, 6 – monochromátor Jobin Yvon Triax 550, 7 – CCD, 8 – počítač, 9 – kapilární trubice ze skla Pyrex

Výsledky výzkumu jsem prezentovala formou ústních prezentací a posterů na mezinárodních konferencích a na stážích v rámci projektů ERASMUS a CEEPUS, kde jsem přednášela na téma dohasínající plazma a jeho diagnostika. Nejvýznamnější výsledky tohoto výzkumu byly postupně publikovány v sedmi vědeckých publikacích.

## 2.2 SHRUTÍ DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ

### 2.2.1 Dohasínání doutnavého výboje v argonu s různými příměsemi

Následující tři publikace jsou věnovány studiu dohasínání doutnavého výboje v argonu s různými příměsemi.

1. Mazánková V., Trunec D., Navrátil Z., Raud J., Krčma F.: Study of argon-oxygen flowing afterglow. *Plasma Sources Science and Technology*, 25, 3 (2016), 035008, ISSN: 0963-0252.

V reakční kinetice hrají významnou roli také procesy na povrchu výbojové trubice. V práci jsme pomocí experimentu a k němu vytvořeného kinetického modelu stanovili pravděpodobnost rekombinace atomárního kyslíku a deaktivace metastabilního molekulárního kyslíku na stěně proudové trubice z křemene. V experimentu bylo využito dohasínání doutnavého výboje v argonu s přidáním kyslíku přímo do aktivního výboje, diagnostickou metodou byla OES. V naměřených optických emisních spektrech byl identifikován atmosférický pás kyslíku (A-band), ze kterého byla stanovena rotační teplota plynu. Teplota na vnější straně trubice v dohasínající části byla měřena termočlánkem a bylo provedeno srovnání průběhu těchto teplot v čase dohasínání. Rotační teplota plynu vykazuje nárůst a po dosažení maxima se snižuje v pozdějších dobách dohasínání. Toto chování je v dobré shodě s teplotní závislostí spočtenou z modelu. Podobný trend byl pozorován i při měření teploty na vnější stěně trubice.

Pomocí NO titrace a OES byla stanovena koncentrace atomárního kyslíku O(P). S přihlédnutím k experimentálním podmínkám byl vytvořen 0-dimenzionální kinetický model, ve kterém bylo zahrnuto celkem 45 kinetických rovnic popisujících chemické reakce probíhající v dohasínání. Na soubor rovnic byla aplikována citlivostní analýza za účelem odhalení nejdůležitějších reakcí v modelu. Analýza ukázala, že v celkové kinetice rekombinace i disociace na stěnách hrají významnou roli. Z modelu nafitované hodnoty pravděpodobnosti rekombinace atomárního kyslíku a deaktivace metastabilního molekulárního kyslíku odpovídají hodnotám publikovaným v literatuře.

2. Mazánková V., Trunec D., Kabeláčová K., Krčma F.: Study of argon afterglow with the air addition. *Plasma Physics and Technology*, 3, 3 (2016), 136-139, ISSN: 2336-2626.

Oproti předchozí práci byl syntetický vzduch (směs 80% dusíku a 20% kyslíku) přidáván kapilární trubicí přímo do dohasínání argonového výboje. Diagnostickou metodou byla OES, ve spektrech byly detekovány argonové čáry a druhý pozitivní systém dusíku (second positive system – SPS). Tento systém byl tvořen přenosem excitační energie při srážkách argonového metastabilu s molekulami dusíku. Typické pro tento přenos je, že se ve spektrech objevují pouze přechody z hladin nižších než  $v = 3$ . Výsledky kinetického modelu se shodovaly s experimentálními hodnotami a průběhem SPS v čase dohasínání. V publikaci jsou uvedeny průběhy koncentrací jednotlivých částic (elektronů, iontů, neutrálních částic) v závislosti na čase dohasínání vypočtené z modelu. Reakční schéma pak vypadá následovně. V průběhu prvních stovek mikrosekund se ionty  $\text{Ar}^+$  přemění na ionty  $\text{Ar}_2^+$  a zároveň oba tyto ionty reagují s atomovým a molekulárním kyslíkem a molekulárním dusíkem za vzniku iontů  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}_2^+$  a  $\text{N}_2^+$ . Během milisekund dojde k reakcím vedoucím pouze ke vzniku iontů  $\text{O}_2^+$  a tyto ionty jsou tak jediné kladné ionty nacházející se v systému v pozdějších časech dohasínání. Dalšími reakcemi pak dochází ke vzniku NO a ozónu.

3. Mazánková V., Trunec D., Krčma F.: Study of argon flowing afterglow with nitrogen injection. *Journal of Chemical Physics*, 139, 16 (2013), 164311, ISSN: 0021- 9606.

Do argonového dohasínání byl kapilární trubicí přidáván čistý dusík a pomocí OES byla snímána spektra podél proudové trubice v dohasínání. Ve spektrech byl pozorován opět SPS dusíku v závislosti na čase dohasínání. Naměřená závislost SPS na čase dohasínání vykazovala velmi pomalý pokles a rychlost tohoto poklesu nezávisela na koncentraci přidaného dusíku, což se jevílo v rozporu s dříve publikovanými experimentálními výsledky. Toto zvláštní chování bylo vysvětleno pomocí kinetického modelu. Horním stavem pro SPS je stav  $N_2(C)$ , který vzniká přenosem excitace z argonového metastabilního stavu. Argonové metastability jsou také produkovány rekombinací iontů  $Ar_2^+$  s elektronem, což vede k pomalému vzniku stavu  $N_2(C)$  a k tvorbě SPS. Tento vznik je pak převážně řízen rychlostí rekombinace iontů  $Ar_2^+$  spíše než rychlostí přenosu excitace. Z modelu vyplývá také to, že rychlostní koeficient pro přenos excitace může být určen pouze při velmi nízkých koncentracích dusíku a pouze v prvních milisekundách dohasínání. Rychlostní koeficient byl tedy určen z měření intenzity SPS dusíku, zatímco v experimentech jiných autorů byl určen z poklesu koncentrace argonových metastabilů, která byla měřena absorpčními metodami.

### 2.2.2 Vliv příměsí na dohasínající dusíkové plazma

Následující čtyři publikace jsou věnovány experimentům s dohasínajícím dusíkovým plazmatem. Byly zde studovány vlivy příměsí a dalších experimentálních podmínek na dusíkové dohasínání.

1. Mazánková V., Trunec D., Krčma F.: Study of nitrogen atom recombination by optical emission spectroscopy. *Plasma Physics and Technology*, 2, 1 (2015), 50-53, ISSN: 2336- 2626.

V pozdějších časech dusíkového dohasínání převládá mezi probíhajícími procesy zejména rekombinace atomárního dusíku. V publikaci byla studována rekombinace atomů dusíku pomocí OES. Ve spektrech byly měřeny intenzity prvního a druhého pozitivního systému a prvního negativního systému dusíku. Spektrům dominoval pás prvního pozitivního systému dusíku, kde byl nejintenzivnější přechod 11-7. Výskyt tohoto pásu je v přímé souvislosti s trojčásticovou rekombinací atomárního dusíku a z jeho intenzity je tedy možné určit jeho relativní koncentraci. Z poklesu intenzity přechodu 11-7 s časem dohasínání bylo možno určit pravděpodobnost rekombinace atomárního dusíku na stěnách trubice.

2. Mazánková V., Trunec D., Krčma F.: Study of nitrogen flowing afterglow with mercury vapor injection. *Journal of Chemical Physics*, 141, 15 (2014), 154307, ISSN: 0021- 9606.

Jestliže přidáme do dusíkového dohasínání rtuť, bude docházet k přenosu energie mezi  $N_2(A)$  stavem dusíku a rtuť. Této vlastnosti se využívá v analytické chemii pro stanovování stopového množství rtuti. V experimentu popsaném v publikaci jsme použili aktivní výboj a dohasínání v čistém dusíku a rtuť jsme přiváděli ve formě rtuťových par do dohasínání pomocí kapilární trubice. Při všech měřeních pomocí OES byla zaznamenána spektrální čára rtuti na 254 nm. Intenzita této čáry byla opět měřena podél celé proudové trubice v dohasínání, tedy pro různé časy dohasínání. Naměřená závislost intenzity na čase dohasínání vykazovala pouze pomalý pokles s rostoucím časem a rychlost poklesu nezávisela na koncentraci přidané rtuti. Toto chování bylo vysvětleno pomocí kinetického modelu. Do kinetického modelu bylo zahrnuto 23 chemických reakcí. Na rovnice byla taktéž aplikována citlivostní analýza, ze které vyplynuly tři nejvýznamnější reakce. Jsou to rekombinace atomárního dusíku na stěně, zhášení stavu  $N_2(A)$  a

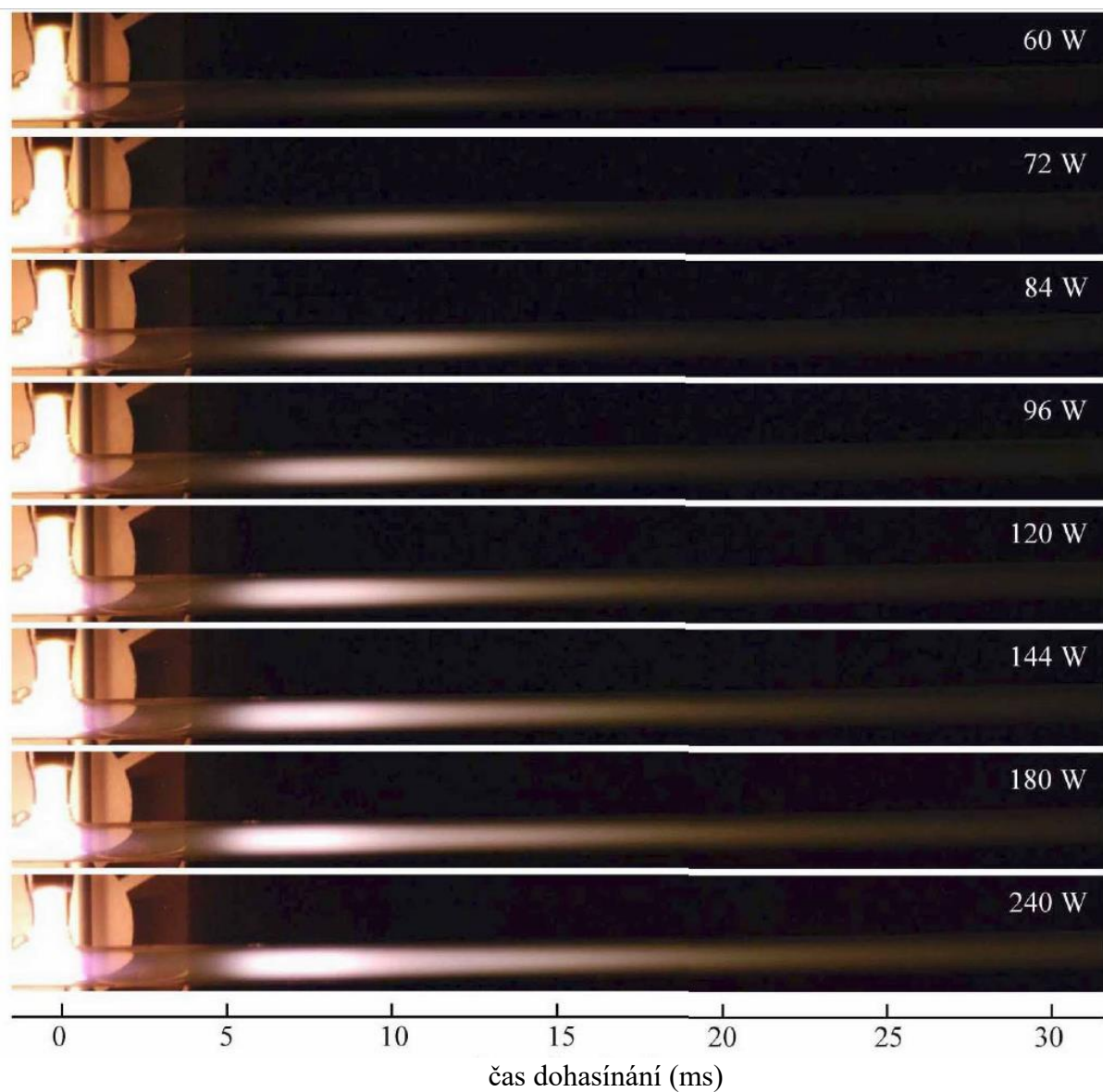
objemová rekombinace atomárního dusíku, která vede ke tvorbě molekulárního dusíku ve stavu  $N_2(B)$ . Stav  $N_2(A)$  potom opět vzniká radiačním přechodem ze stavu  $N_2(B)$ . Dochází tedy k pomalému poklesu tvorby dusíku ve stavu  $N_2(A)$  a následně k pomalému poklesu intenzity rtuťové čáry. Pokles intenzity rtuťové čáry je tedy dán rekombinačními procesy atomárního dusíku. Z kinetického modelu byl fitováním určena i pravděpodobnost rekombinace atomárního dusíku na stěně.

3. Mazánková V., Krčma F.: Influence of oxygen traces on recombination process in nitrogen post-discharge. *Chemické listy*, 102, 16 (2008), s1388-s1393, ISSN: 1213- 7103.

Tato publikace byla jedna z prvních, kde jsme prezentovali souhrnné výsledky experimentů s dohasínáním v čistém dusíku pro různé experimentální podmínky. Pomocí OES jsme snímali spektra dusíkového dohasínání ve výbojových trubicích z různých materiálů. Trubice byly vyrobeny ze skla Pyrex nebo z křemenného skla. Později jsme experimenty prováděli už jen v křemenném skle. Dále jsme měnili teplotu v okolí místa snímání spekter. Rychlostní konstanty reakcí probíhající v dohasínání jsou značně závislé na teplotě, což bylo ověřeno. V další sérii experimentů jsme také přidávali technický vzduch přímo do aktivního výboje a sledovali jsme tak změny v jevu pink afterglow, který se nachází v dohasínání. Tento jev byl v podstatě potlačen díky přítomnosti kyslíku ve výboji. Výsledky těchto přehledových experimentů byly současně prezentovány na konferenci II Central European Symposium on Plasma Chemistry.

4. Krčma F., Mazánková V., Soural I, Guerra V.: Power dependence of the pink afterglow in flowing post-discharge in pure nitrogen. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 42, 10 (2014), 2384-2385, ISSN: 0093- 3813.

Tato publikace vyšla ve speciálním čísle časopisu *IEEE Transactions on Plasma Science* jako 7th Triennial Special Issue on Images in Plasma Science. Celé číslo časopisu bylo věnováno obrazové prezentaci jevů v plazmatu, proto jsme se zaměřili na jev pink afterglow, který je velmi dobře viditelný a lze ho ovlivnit různými experimentálními podmínkami. V příspěvku je tento jev zaznamenán pro různé výkony dodávané do výboje (60-240 W) a je zde uveden průběh intenzity prvního pozitivního systému dusíku, který je ve spektru pink afterglow pozorován s nejvyšší intenzitou. Na obr. 6 jsou fotografie pink afterglow pro různé výkony.

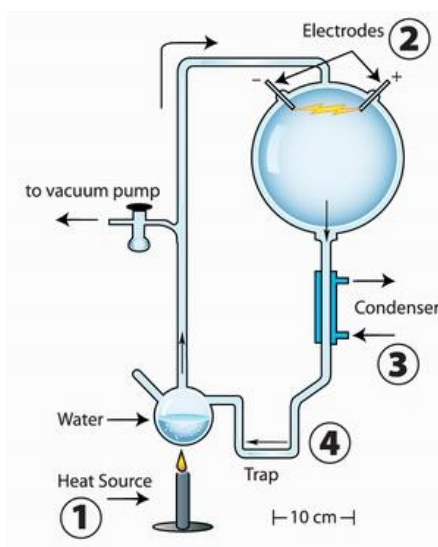


Obr. 6: Závislost intenzity jevu pink afterglow na dodávaném výkonu do aktivního výboje v čistém dusíku.

### 3 ELEMENTÁRNÍ PROCESY V PREBIOTICKÝCH ATMOSFÉRÁCH ZKOUMANÉ POMOCÍ KLOUZAVÉHO OBLOUKOVÉHO VÝBOJE

#### 3.1 STAV PROBLEMATIKY

Teorii o postupném vzniku organických molekul z jednoduchých anorganických látek přítomných na prehistorické Zemi (v době jejího vzniku) vyslovili téměř současně nezávisle na sobě ve 20. letech 20. století vědci Oparin a Haldane (Oparin 1938, Haldane 1928, Haldane 1954). Předpokládali, že před 3,5-4 miliardami let, v období hadaika, byly v zemské atmosféře silně redukční podmínky. A dále předpokládali, že za těchto podmínek se zdrojem energie z UV záření nebo bleskové aktivity mohly anorganické molekuly spontánně vytvářet organické molekuly, jako jsou jednoduché cukry a aminokyseliny. V roce 1953 Stanley Miller a Harold Urey (Miller 1953, Miller and Urey 1959) otestovali tuto hypotézu experimentálně tak, že se snažili simulovat atmosféru na Zemi v době jejího vzniku, tzv. prebiotickou atmosféru, ve skleněné cyklické aparatuře. Schematické znázornění aparatury jejich experimentu je na obr. 7.



Obr. 7: Schéma Miller-Urey experimentu. 1 - ohřev kapalné fáze, 2 - elektrody, 3 - chlazení vodou, 4 - past (Eri's).

V experimentu použili směs plynů složenou z amoniaku ( $\text{NH}_3$ ), metanu ( $\text{CH}_4$ ), vodíku ( $\text{H}_2$ ) a vodní páry ( $\text{H}_2\text{O}$ ), která simulovala prebiotickou atmosféru. Za běžných atmosférických podmínek tyto plyny spolu nereagují, takže dodávali do systému energii pomocí jiskrového výboje, který simuloval blesky vyskytující se v atmosféře. Následovalo ochlazení v chladicí pasti a další zahřívání kapaliny, kterou tvořil vodný roztok simulující prehistorický oceán (primordial soup). Z vodného roztoku docházelo k odpařování a tím byl koloběh uzavřen. Takto nechali Miller s Ureyem experiment probíhat jeden týden a pak provedli chemickou analýzu vodného roztoku, který změnil v průběhu experimentu svou barvu z čiré do tmavě hnědé. Tehdejšími analytickými metodami byli schopni detekovat pět aminokyselin a několik dalších jednoduchých organických sloučenin. Tímto experimentem vzbudili velký zájem o další výzkum prebiotických atmosfér. Originální vzorky z původního experimentu byly uchovány (viz obr. 8) a v nedávné době znovu analyzovány. Díky současným analytickým metodám se podařilo ve vzorcích identifikovat mnohem více organických sloučenin a aminokyselin (Parker et al. 2011, Johnson et al. 2008).





Obr. 8: Vialky se vzorky roztoků pocházejících z Miller-Ureyových experimentů provedených v roce 1958, které jsou popsány samotným Millerem (Phys.org).

Jak se ale záhy ukázalo, složení atmosféry, které použili Miller s Ureyem ve svém experimentu, bylo velmi redukční a tím pádem nereálné pro vznik života (Cleaves et al. 2008, Mc Colom 2013). V tehdejší atmosféře se vyskytoval také kyslík ( $O_2$ ) a vznikal oxid uhličitý ( $CO_2$ ), což dokazují stopy zoxidovaného uranu a železa nacházející se v horninách starých 3,5 miliard let. Od velmi redukční atmosféry  $CH_4 + H_2 + NH_3 + H_2O$  se současné teorie modelující atmosféru na Zemi v době jejího vzniku přiklání ke složení spíše neutrálnímu –  $CO_2 + H_2 + N_2$  s malým množstvím příměsí  $SO_2$ ,  $CH_4$  a  $H_2S$ .

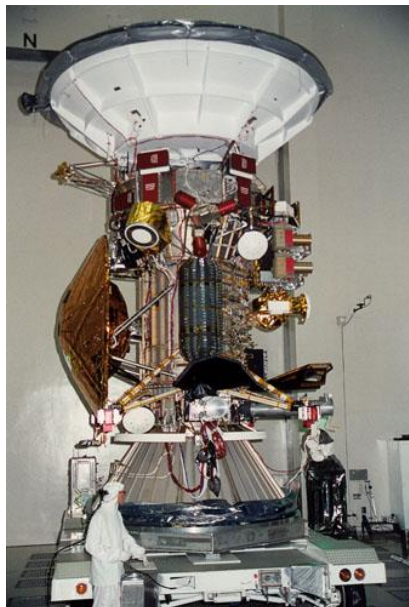
Od dob prvního experimentu Millera a Ureye bylo provedeno velké množství experimentálních i teoretických simulací prebiotických atmosfér v různých směsích plynů a s různými zdroji energie. Ukázalo se, že těmito simulacemi mohou být syntetizovány rozmanité organické sloučeniny včetně aminokyselin. V neutrálních atmosférách ale dochází k výraznému poklesu v produkci aminokyselin, než při produkci v redukční atmosféře. Z výsledků experimentů vyplynulo, že přítomnost  $CH_4$  a  $NH_3$  je nezbytně nutná právě pro tvorbu aminokyselin. Prekurzorem pro vznik aminokyselin je kyanovodík (HCN), který je meziproduktem v tzv. Streckerově syntéze aminokyselin a je také důležitým prekurzorem pro tvorbu nukleobází (Ferris et al. 1978).

Zásadní roli v procesech probíhajících v prebiotických atmosférách hraje obsah  $CO_2$ . Bylo zjištěno, že vysoký obsah  $CO_2$  a molekul jako  $CO$  a  $N_2$  v atmosféře v období hadaika, vedl ke vzniku skleníkového jevu, který ovšem ochránil prehistorický oceán před zamrznutím (Kasting 1993). Sluneční aktivita byla v té době téměř o 70% nižší než v současnosti (Gough 1981) a v atmosféře se nenacházely žádné další plyny způsobující skleníkový jev, takže vysoká koncentrace  $CO_2$  byla důležitá pro udržení teploty na povrchu Země nad bodem mrazu.

Vysvětlení mechanismu syntézy organických sloučenin v neutrálních atmosférách je stále problematické. Tyto stále otevřené otázky jsou také někdy reprezentovány jako důkaz proti evolučním přístupům ke studiu původu života (Wells 2002).

Nový pohled na věc přišel nečekaně z vesmíru. Největší měsíc planety Saturn, kterým je Titan, má atmosféru, jejíž složení je podobné složení prebiotických atmosfér a je tedy podobná atmosféře na prehistorické Zemi. Měsíc Titan byl objeven již v roce 1655 Christiaanem Huygensem. V roce 1979 dorazila k Titanu první vesmírná sonda Pioneer 11, kterou vyslala NASA (National Aeronautics and Space Administration). Podle jeho pozorování byl Titan příliš chladný, než aby na něm mohl existovat život. Pioneer pořídil i několik snímků Titanu. Obrázky získané na počátku 80. let 20. století dvěma sondami Voyager 1 a Voyager 2 byly mnohem vyšší kvality. Pozorování, které sondy provedly, ukázala, že atmosféra Titanu je hustší než zemská a tlak na povrchu dosahuje 1,45 atm. Neprůhledné vrstvy mlhy však zamezují prostupu většiny slunečního světla a zakrývají tak při pohledu z vesmíru povrchové útvary. Díky nižší gravitaci Titanu dosahuje atmosféra do mnohem větší výšky nad povrch než je tomu u Země. Atmosféra je neprůhledná pro

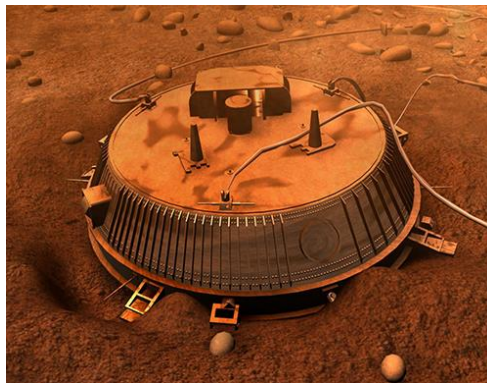
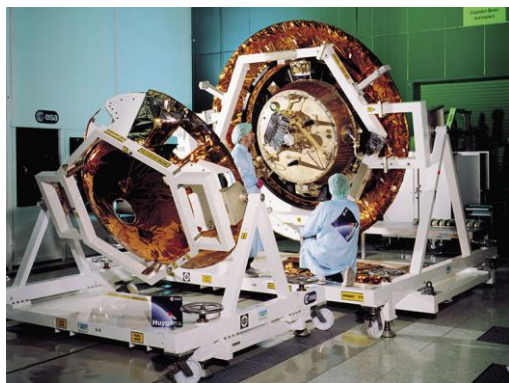
značnou část vlnových délek, a proto nebylo možné z orbity získat kompletní spektrum odrazivosti povrchu. Další informace přišly z pozorování pomocí Hubbleova teleskopu v roce 1995, z nichž vyplývala přítomnost kapalného metanu na měsíci, ať již v malých oddělených jezerech nebo ve velkých oceánech. První snímky povrchu a s nimi velké množství dalších informací o Titanu přinesla až roku 2004 vesmírná sonda Cassini-Huygens (viz obr. 9).



Obr. 9: Sonda Casini - Huygens (NASA).

Cassini-Huygens byla americká planetární sonda, určená pro průzkum planety Saturn, jejích prstenců a systému jejích měsíců. Vypuštěna byla 15. října 1997 a byla funkční až do 15. září 2017, tedy téměř 20 let. Její mise byla ukončena řízeným zánikem v atmosféře planety Saturn. Na jejím přístrojovém vybavení se podílely také evropská organizace pro výzkum vesmíru (European Space Agency-ESA) a italská národní kosmická agentura (Agenzia Spaziale Italiana-ASI). Sonda měla dvě samostatné části: mateřskou sondu Cassini, která nesla jméno italského astronoma Giovanni Domenica Cassiniho, a atmosférickou sondu Huygens pojmenovanou po holandském vědci Christiaanovi Huygensovi. Do Saturnovy sféry gravitačního vlivu vstoupila sonda 9. března 2004. Dne 25. prosince 2004 se od sondy Cassini oddělila sonda Huygens, která 14. ledna 2005 úspěšně přistála na měsíci Titan. Během sestupu atmosférou a po přistání shromáždila sonda Huygens značné množství vědeckých poznatků o tomto tělese. Sonda Cassini sloužila jako retranslační stanice pro předávání vědeckých a technických dat ze sondy Huygens na Zemi (NASA) (viz obr. 10). Sonda Huygens pravděpodobně na povrchu měsíce vydržela pracovat 4 hodiny, avšak Cassini, zprostředkovávající informace, se po dvou hodinách dostala do zákrytu měsíce a přenos byl tedy přerušen. Měsíc Titan se tak stal nejvzdálenějším objektem, na němž kdy přistála lidmi vytvořená sonda.

Sonda Cassini je pro průzkum vesmíru vybavena zařízeními pro měření a monitorování velkého množství fyzikálně chemických vlastností a veličin. Seznam zařízení je uveden v Tabulce 1.



Obr. 10: Sonda Cassini a její část sonda Huygens (NASA).

Tabulka 1: seznam zařízení, která nesla sonda Cassini (NASA).

CAPS - Cassini Plasma Spectrometer	RSS - Radio Science Subsystem
CDA - Cosmic Dust Analyzer	MAG - Magnetometer
CIRS - Composite InfraRed Spectrometer	RADAR - Radio Detection and Ranging
INMS - Ion a Neutral Mass Spectrometer	RPWS - Radio and Plasma Wave Science
ISS - Imaging Science Subsystem	MIMI INCA - MIMI Ion and Neutral Camera
VIMS - Visible and Infrared Mapping Spectrometer	MIMI LEMS - MIMI Low Energy Magnetospheric Measurement System
RTG - Radioisotope Thermoelectric Generator	MIMI CHEMS - MIMI Charge-Mass-Energy Spectrometer
UVIS - Ultraviolet Imaging Spectrograph	

Za dobu svého působení v Saturnově sféře se sonda Cassini přiblížila k měsíci Titanu 127 krát a potvrdila přítomnost metanových jezer, objevila pohoří a krátery, které se zde nacházejí. Ze získaných informací o složení atmosféry Titanu byla vyslovena celá řada nových hypotéz o chemických pochodech na Titanu. Ve vrchních vrstvách atmosféry Titanu se uplatňuje vliv slunečního UV záření a elektronů z magnetosféry Saturnu. Jak UV záření, tak i energetické elektrony jsou schopny iniciovat chemické procesy v těchto horních vrstvách atmosféry. Rovněž se spekuluje, že se na Titanu mohou vyskytovat blesky či jiná elektrická aktivita v atmosféře. Tyto jevy však dosud nebyly potvrzeny. Metan může v atmosféře Titanu hrát stejnou roli jako voda v atmosféře Země, může vytvářet mraky a déšť. Metan a další uhlovodíky se nachází na povrchu Titanu ve formě oceánů (Raulin 2007). Zatím je však Titan hlavně zmrzlým světem ve značné vzdálenosti od Slunce, jeho atmosféra obsahuje příliš malé množství oxidu uhličitého a voda se na povrchu vyskytuje jen v pevném skupenství. Proto je analogie s atmosférou prehistorické Země do jisté míry nepřesná.

Chemické procesy na Titanu začínají disociací dusíku a metanu UV zářením nebo elektrony. Reakce radikálů vedou ke vzniku zejména HCN a C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Dále mohou vznikat složitější uhlovodíky a nitrily. Rovněž vznikají pevné částice, které byly nazvány tholiny (Raulin 2007). Procesy v atmosféře Titanu je možné simulovat v laboratorních experimentech, které využívají např. elektrické výboje. Při těchto experimentech bylo detekováno mnoho částic, které byly detekovány

i v atmosféře Titanu. Při simulacích výboji vznikají i jiné sloučeniny, které zatím v atmosféře Titanu objeveny nebyly. Na tyto sloučeniny se zaměřuje další průzkum atmosféry Titanu pomocí zařízení, které nese sonda Cassini.

Tématem elementárních procesů v prebiotických atmosférách jsem se zabývala v rámci dlouhodobého výzkumu na Fakultě chemické VUT v Brně. Absolvovala jsem také krátkodobé vědecké stáže spojené s tímto tématem v rámci projektů COST CM1401 a TD1308 na Open University v Milton Keynes ve Velké Británii a na Komenského univerzitě v Bratislavě. V rámci projektu CEEPUS jsem se tématem zabývala i na Univerzitě v Innsbrucku v Rakousku. Hlavním cílem celého výzkumu je popis kinetických procesů probíhajících v atmosférách typu  $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ . V experimentu máme k dispozici klouzavý obloukový výboj a diagnostické metody jako Infračervenou spektroskopii (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR), plynovou chromatografii spojenou s hmotnostní spektrometrií (Gas Chromatography Mass Spectroscopy – GC-MS), hmotnostní spektrometrii s přenosem protonu (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry – PTR-MS) a OES.

Ve všech našich experimentech s obloukovým klouzavým výbojem jsme používali standardní konfiguraci elektrod. Vzhledem k nízkým průtokům a výkonům se výboj nacházel v režimu, kdy bylo možné pozorovat jeden stojící výbojový kanál mezi elektrodami. Na obr. 11 je ukázána aparatura a elektrody s hořícím výbojem.



Obr. 11: Aparatura pro experimenty s klouzavým obloukovým výbojem (vlevo) a elektrody s výbojovým kanálem (vpravo).

Nejvýznamnější výsledky tohoto výzkumu byly postupně publikovány v šesti vědeckých publikacích.

## 3.2 SHRnutí DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ

### 3.2.1 Experimenty se směsí plynů $N_2 + CH_4 + CO_2$

Následující čtyři publikace byly věnovány experimentům s elektrickými výboji se směsí plynů  $N_2 + CH_4 + CO_2$  v konfiguraci klouzavého obloukového výboje a korónového výboje. Obsahují interpretaci a identifikaci nejdůležitějších reakcí vedoucích k produkci biofyzikálně významných sloučenin.

1. Mazánková V., Töröková L., Krčma F., Mason N., Matejčík Š.: The influence of  $CO_2$  admixtures on the product composition in a nitrogen-methane atmospheric glow discharge used as a prebiotic atmosphere mimic. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 46, 4 (2016), 499-506, ISSN: 0169-6149.

Publikace je zaměřena na studium vlivu  $CO_2$  v reakční směsi  $N_2 + CH_4$  pomocí FTIR. Je zde popsán vliv  $CO_2$  na tvorbu HCN a  $NH_3$ . HCN vzniká ve výboji jako hlavní produkt, což bylo FTIR diagnostikou potvrzeno. HCN je velmi důležitý jako prekurzor pro následnou syntézu aminokyselin v probiotických atmosférách (McCullom 2013). Vznik  $NH_3$  je vázán zejména na reakce na povrchu elektrod. Reakční schémata tvorby HCN i  $NH_3$  jsou v publikaci popsána. Z experimentu vyplynulo, že přidávání  $CO_2$  do směsi  $N_2 + CH_4$  ovlivnilo produkci HCN, a to tak, že se se zvyšováním koncentrace  $CO_2$  se zvýšila produkce HCN. Zajímavé bylo porovnání s experimenty Fleuryho et al. (Fleury et al., 2014), kde do směsi  $N_2 + CH_4$  byl přidáván oxid uhelnatý (CO). Bylo tím dosaženo opačného efektu – poklesu koncentrace HCN. V našich experimentech došlo ke zvýšení produkce  $NH_3$  s přidáváním  $CO_2$  došlo pouze v případě nižších koncentrací  $CH_4$  (1 % a 2 %) v reakční směsi. Pro vyšší koncentrace  $CH_4$  (4 % a 5 %) nemělo přidávání  $CO_2$  na tvorbu  $NH_3$  zásadní vliv.

2. Töröková L., Mazánková V., Mason N., Krčma F., Morgan G., Matejčík Š.: The influence of  $CO_2$  admixtures on process in Titan' s atmospheric chemistry. *Plasma Physics and Technology*, 3, 3 (2016), 163-167, ISSN: 2336-2626.

V této publikaci jsou výsledky FTIR doplněné o výsledky z další analýzy a to GC-MS. Analýza GC-MS byla provedena pro vybrané experimentální podmínky a byla provedena v rámci stáže na Open University ve Velké Británii. Analýzu nebylo možné provádět in-situ, ale za použití kryopasti. Do kryopasti byly zachyceny stabilní produkty chemických reakcí probíhajících ve výboji. Následně byla kryopast zahřáta na pokojovou teplotu a zachycené plyny byly odebrány přes vyměnitelné chromatografické septum plynotěsnou stříkačkou (Hamilton 1 ml). Plynný vzorek byl ze stříkačky vstříknut do injektoru plynového chromatografu a pak byla spuštěna analýza přístrojem GC-MS. Tato metoda byla použita opakovaně a za daných podmínek byla dobře reprodukovatelná. Analýza GC-MS také potvrdila, že HCN je nejvíce koncentrovaný produkt a zároveň byly detekovány i produkty, které se ve FTIR analýze neobjevily. Hlavními uhlovodíky, které se podařilo spolehlivě detekovat, byly etan ( $C_2H_6$ ), acetylen ( $C_2H_2$ ) a ethen ( $C_2H_4$ ). V případě nitrilů to jsou to HCN, acetonitril ( $CH_3CN$ ), akrylonitril ( $C_2H_3CN$ ) a propionitril ( $C_2H_5CN$ ). Výsledky experimentů jsou v dobrém souladu s daty získanými o složení atmosféry měsíce Titanu pomocí sondy Cassini. Tato skutečnost jasně demonstruje použitelnost laboratorních experimentů s klouzavým obloukovým výbojem pro simulaci atmosféry Titanu.



3. Töröková L., Mazánková V., Krčma F., Mason N., Matejčík Š.: The influence of admixtures on the composition of products by nitrogen- methane atmospheric glow discharge. *Plasma Physics and Technology*, 2, 1 (2015), 88-91. ISSN: 2336- 2626.

Jedná se o naši první publikaci se souhrnnými výsledky z experimentů s klouzavým obloukovým výbojem v reakční směsi  $N_2 + CH_4 + CO_2$ . Je zaměřená na sledování změny koncentrace HCN v závislosti na výbojovém proudu, koncentraci  $CH_4$  a  $CO_2$ . Koncentrace HCN byla určována pomocí absorpčního měření metodou FTIR. Mezi další minoritní produkty v našich experimentech se řadí zejména  $C_2H_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$  a  $CO$ . Bohužel nebyly detekovány žádné další oxidy např. formaldehyd nebo ethylenoxid, i když vznik těchto sloučenin byl předpovězen teoretickým modelem (Dobrijevic et al., 2014).

4. Mazánková V., Töröková L., Moravský L., Matejčík Š., Trunec D., Navrátil Z., Mason N. J.: Analysis of the products of a negative corona discharge in a  $N_2$ - $CH_4$  mixture with added  $CO_2$  used as a laboratory mimic of a prebiotic atmosphere. *Contributions to Plasma Physics*, (2018).

Naše poslední publikace, která shrnuje výsledky z experimentů s negativním korónovým výbojem pracujícím při atmosférickém tlaku ve směsi  $N_2$  s  $CH_4$  (2-4%) a  $CO_2$  (1%). Produkty z výboje byly studovány analýzou FTIR. Výboj byl provozován v průtokovém režimu při různých výbojových proudech a laboratorní teplotě (přibližně 300 K). HCN byl identifikován jako hlavní produkt ve všech případech. HCN je důležitá sloučenina pro následnou syntézu nukleobází na rané Zemi. Dalšími významnými produkty byly  $C_2H_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  a  $CO$ . V našich experimentech nebyly pozorovány žádné oxidy dusíku, formaldehyd, ethylenoxid, ačkoli tvorbu kyslíkových sloučenin předpovídal náš model i teoretický model Dobrijevice (Dobrijevic et al., 2014). Nepřítomnost formaldehydu nebo jiných aldehydů je vážným problémem pro následnou produkci aminokyselin v kapalně fázi pomocí Streckerovi syntézy. Formaldehyd však nebyl pozorován ani v experimentech jiných vědeckých týmů (Fleury et al., 2014).

### 3.2.2 Experimenty se směsí plynů $N_2 + CH_4$

Následující dvě publikace jsou věnovány experimentálním výsledkům se směsí plynů  $N_2 + CH_4$ . Publikace vznikly s cílem porovnání našich experimentálních výsledků s výsledky ostatních skupin zabývajících se také simulací atmosféry měsíce Titanu a také porovnání výsledků získaných ze sondy Cassini.

1. Töröková L., Watson J., Krčma F., Mazánková V., Mason N., Horváth G., Matejčík Š.: Gas chromatography analysis of discharge products in  $N_2$ - $CH_4$  gas mixture at atmospheric pressure: Study of mimic Titan's atmosphere. *Contributions to Plasma Physics*, 55, 6 (2015), 470-480, ISSN: 1521- 3986.

Jedná se o naši první publikaci věnovanou experimentální simulaci procesů, které by mohly probíhat v atmosféře měsíce Titanu. Pro iniciaci chemických procesů byl zvolen klouzavý obloukový výboj ve směsi  $N_2 + CH_4$  a produkty z výboje byly analyzovány pomocí GC-MS. Experimenty byly provedeny bez dalších příměsí, ale pro různé experimentální podmínky. Byl studován vliv velikosti výkonu ve výboji a také vliv velikosti průtoku reakční směsi výbojem. Analýzou GC-MS bylo detekováno více než dvacet různých produktů, přičemž některé produkty již byly pozorovány při předchozích experimentech jiných autorů a některé produkty byly v našich experimentech detekovány poprvé. V publikaci je uvedeno srovnání s výsledky uvedených v článcích jiných autorů. Dále jsou zde uvedeny reakční mechanismy vedoucí ke vzniku pozorovaných produktů. Výsledkem měření byly relativní koncentrace jednotlivých produktů, ze

kterých vyplynulo, že relativní koncentrace vyšších uhlovodíků a nitrilů klesá. Výtěžky produktů lze zapsat v následujících poměrech:

Uhlovodíky:  $C_2H_2 > C_2H_4 > C_2H_6 > C_3H_6 > C_3H_8 > C_3H_4 > C_3H_4 >$  další uhlovodíky s C4  
Nitrily:  $HCN > CH_3CN > C_2H_5CN > C_2H_3CN > C_2N_2 > C_3H_5CN > C_3H_7CN$ .

2. Törökóvá L., Mazánková, V., Krčma F., Mason N., Matejíček Š.: Atmospheric pressure glow discharge generated in nitrogen-methane gas mixture: PTR-MS analyzes of the exhaust gas. European Physical Journal- Applied Physics, 71 (2015), 20806-20810, ISSN: 1286- 0042.

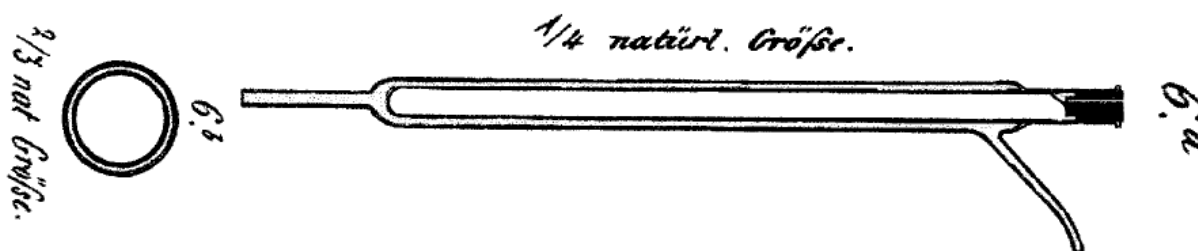
Stejně jako předchozí publikace je i tato věnována simulaci procesů v atmosféře měsíce Titanu. V tomto článku jsou produkty klouzavého obloukového výboje analyzovány in-situ metodou PTR-MS. Tato metoda je citlivější než GC-MS a protože byla provedena in-situ, tak bylo pomocí ní detekováno více druhů produktů, zejména vyšších uhlovodíků a nitrilů. Poměry relativních koncentrací zůstaly zachovány jako při použití metody GC-MS.



## 4 APLIKACE DIELEKTRICKÉHO BARIÉROVÉHO VÝBOJE

### 4.1 STAV PROBLEMATIKY

Historie dielektrického bariérového výboje (dielectric barrier discharge - DBD) je popsána v přehledovém článku dr. Kogelschatze (Kogelschatz 2003), kde se zmiňují počátky studia dielektrických bariérových výbojů. Jejich historie sahá až do roku 1857, kdy Werner von Siemens sestrojil ozonizátor pomocí dvou skleněných trubic, které byly protékány vzduchem (viz obr. 12). Konfigurace byla originální v tom, že kovové elektrody nebyly v přímém kontaktu s plazmatem, jak tomu bylo u různých výbojů doposud. Rozsáhlejší výzkum DBD byl proveden na počátku 20. století a zaměřoval se zejména na konstrukci průmyslových ozonizátorů.



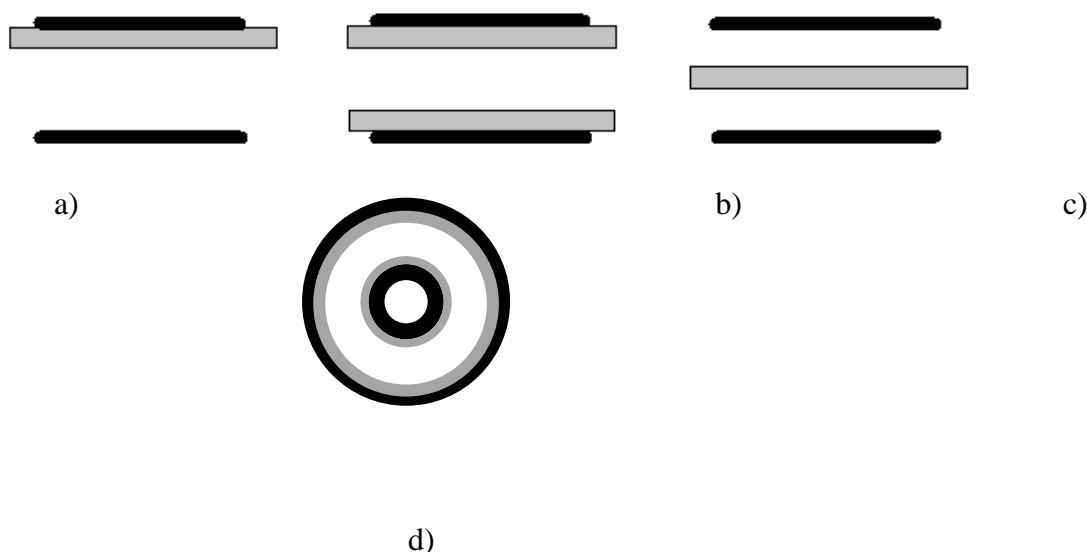
Obr. 12: Siemensův ozonizátor (Kogelschatz 2003).

Ve 30. letech 20. století bylo zjištěno, že běžný DBD je filamentární – je tvořen mikrovýboji (filamenty), což je základní mód hoření bariérových výbojů (Kogelschatz 2003). Prostorové a časové rozložení jednotlivých filamentů je obvykle náhodné a nerovnoměrné. Typický průměr filamentu je 100  $\mu\text{m}$  a doba trvání filamentu je 1-10 ns (výboje ve vzduchu). V 60. letech byly objeveny homogenní bariérové výboje v heliu (Bartnikas 1968). Tyto výboje nejsou tvořeny jednotlivými filamenti, ale homogenním plazmatem. Později bylo dosaženo homogenního výboje i v dusíku. Výzkum homogenního DBD dále pokračoval v 80. letech 20. století, kdy prof. Okazaki nazvala tento typ výboje „atmospheric-pressure glow discharge“ (APGD) (Okazaki 1993).

Díky své technické jednoduchosti je DBD jedním z nejrozšířenějších výbojů používaných v zařízeních pro generaci teplotně nerovnovážného plazmatu při atmosférickém tlaku. Ve výbojovém prostoru tohoto výboje je umístěná elektroizolační bariéra z vhodného dielektrika, která zabezpečuje trvání elektrického průrazu (doby trvání mikrofilamentu) v jednotkách nanosekund. Tento krátký čas stačí lehkým elektronům k tomu, aby získaly v elektrickém poli dostatečnou energii k ionizačním srážkám, díky nimž začnou exponenciálně zvyšovat svůj počet. Zároveň je tato doba příliš krátká na to, aby tyto elektrony stačily významně ohřát okolní plyn. Výsledkem je nerovnovážný stav plazmatu s teplotou řádově jednotky eV a teplotou iontů a neutrálního plynu kolem 300 K. Díky tomu nachází DBD uplatnění v mnohých aplikacích, jako je výroba ozónu, rozklad organických prchavých látek, modifikace povrchu polymerů nebo depozice tenkých vrstev.

Z hlediska konfigurace rozeznáváme několik typů DBD. Ve všech případech jsou elektrody odděleny alespoň jednou dielektrickou vrstvou. Podle konfigurace elektrod a dielektrika lze rozdělit bariérové výboje na objemové a povrchové. V případě objemového výboje mohou být elektrody cylindrické, jak tomu bylo u Siemensova ozonizátoru nebo planární navzájem rovnoběžné (viz obr. 13). U povrchových DBD plazma nevzniká v objemu v mezielektrodevém prostoru, ale přímo na povrchu dielektrika, takže je umožněn volný přístup k ploše pokryté plazmatem. Elektrodotový systém povrchového bariérového výboje je tvořen planární elektrodou, která je pokryta dielektrikem. Druhá elektroda je umístěna z druhé strany dielektrika a může mít

prakticky jakýkoli tvar, nejčastěji se setkáváme s elektrodou ve formě pásku nebo válečku. Povrchové výboje mohou být také v tzv. koplanární konfiguraci. Elektrodotý systém koplanárního povrchového DBD je tvořen dvěma a více paralelními elektrodami, které jsou umístěny přímo uvnitř dielektrika (viz obr. 14).



Obr. 13: Verze objemového DBD, a) planární s jedním dielektrikem, b) planární se dvěma dielektriky, c) planární s dielektrikem uprostřed, d) cylindrický. Černá plocha zobrazuje elektrody a šedá dielektrikum.



Obr. 14: Verze povrchového DBD, a) planární, b) koplanární. Černá plocha zobrazuje elektrody a šedá dielektrikum.

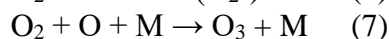
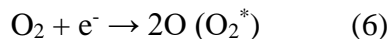
Jako dielektrikum se nejčastěji používají materiály typu sklo, keramika, slída či různé polymery. Skutečnost, že systém obsahuje jedno nebo více dielektrik si vynucuje buzení pomocí střídavého zdroje napětí. Když napětí dosáhne dostatečně velké hodnoty, dojde k průrazu pracovního plynu, kde vlastnosti dielektrika a frekvence omezují průměrnou proudovou hustotu ve výbojovém prostoru.

Významnou aplikací DBD je výroba ozónu v ozonizátorech s cylindrickou konfigurací elektrod. Pro tyto aplikace je možné bez obav využívat filamentární mód DBD. Ozón je zejména účinné oxidační činidlo a význam jeho použití v různých průmyslových odvětvích je stále větší. Využívá se zejména pro čištění vody, ovzduší a pro odbarvování látek. Má také široké uplatnění ve zdravotnictví a potravinářském průmyslu díky svým sterilizačním účinkům. Ozón efektivně ničí většinu známých bakterií a plísní. Nezanedbává žádné vedlejší produkty a v atmosféře se rozkládá volně na kyslík. Je ekologicky přijatelnějším a účinnějším prostředkem v porovnání s chlórem nebo brómem např. při úpravě vody. Při konstrukci ozonizátorů je ale nutné brát v úvahu, že ozón reaguje s plasty a kovy a může ovlivňovat jejich fyzikálně-chemické vlastnosti a přispívat k jejich degradaci.

Ozón je alotropická modifikace kyslíku schopná existovat ve všech třech látkových skupenstvích. Za standartních podmínek je to nestálý, velmi reaktivní modrý diamagnetický plyn s

charakteristickým ostrým zápachem, podle kterého ho v roce 1840 pojmenoval Christian Friedrich Schönbein.

Ozón je velmi nestabilní látka, kterou není možné dlouhodobě skladovat nebo uchovávat. Proto jsou pro jeho produkci konstruovány ozonizátory, ve kterých se vyrobený ozón okamžitě používá k danému účelu. Ve výboji dochází nárazem elektronu k disociaci molekuly kyslíku. Vzniklé kyslíkové atomy jsou velmi reaktivní a reagují s molekulami kyslíku za vzniku ozónu:



kde M je třetí částice (většinou molekula kyslíku).

Při výrobě ozónu i jeho aplikacích v průmyslu je velmi důležité měření jeho koncentrace. Nejběžnějšími metodami pro stanovení koncentrace ozónu jsou fotometrická a titrační. Fotometrická metoda spočívá ve spektroskopickém měření absorpce UV záření v ozónu, je vhodná zejména pro kontinuální měření. Jako titrační metoda se nejčastěji používá jodometrická titrace thiosíranem.

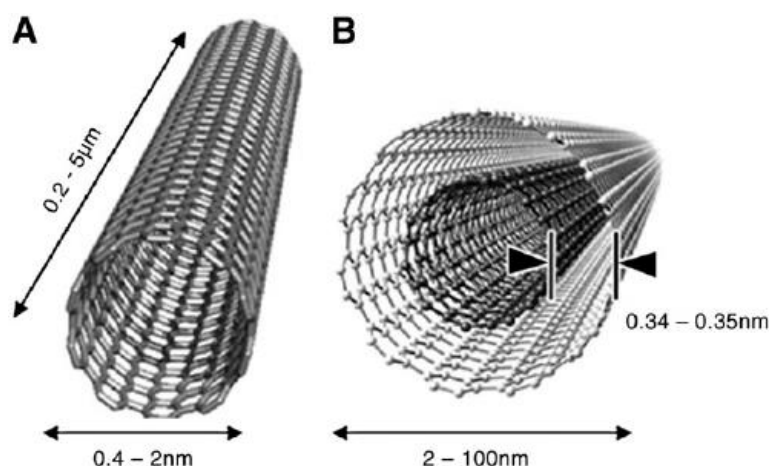
Pro aplikace, kde dochází ke kontaktu plazmatu s povrchem substrátu, je výhodné použít homogenního módu DBD, aby nedošlo k nežádoucímu poškození substrátu filamenti DBD.

Homogenní mód DBD lze také použít pro depozici tenkých vrstev. Jedním z materiálů, který lze vyrábět pomocí DBD, jsou uhlíkové nanotrubičky (carbon nanotubes – CNT). CNT jsou novým materiálem s vysokým potenciálem využití v rozmanitých průmyslových i vědních oborech. CNT jsou unikátní alotropickou modifikací uhlíku. Na existenci těchto nanotrubiček se přišlo v průběhu studia fullerenů v roce 1991.

Za objev fullerenů v roce 1996 dostali Nobelovu cenu za chemii Robert F. Curl, Sir Harold W. Kroto a Richard E. Smalley. Fullereny představují třetí alotropickou modifikaci uhlíku vedle grafitu a diamantu. Jde o kondenzované polycyklické klecovité struktury, složené ze sudého počtu uhlíkových atomů, poskládaných přednostně z pěti a šestiúhelníků. Studium jejich struktury vedlo k formulování pravidla o izolovaných pětiúhelnících. Toto pravidlo říká, že stabilní jsou pouze ty fullereny, u nichž se ve struktuře nachází dva pětiúhelníky vedle sebe. Zároveň předpokládá minimum násobných vazeb v těchto pětiúhelnících. Nejmenším systémem splňujícím toto pravidlo je právě ikosahedrál ní struktura C<sub>60</sub>. Pomocí obloukového výboje s uhlíkovými elektrodami používaného k výrobě fullerenů byly vyrobeny v roce 1991 první CNT (Iijima 1991).

Svůj název získaly CNT díky svému tvaru. Jsou to trubice tvořené z šestiúhelníků. Mohou být otevřené, ale i uzavřené. Aby mohla být CNT uzavřena, musí obsahovat kromě šestiúhelníků, které tvoří vlastní trubici, také pětiúhelníky, které tuto trubici uzavřou. Poměr délky k průměru CNT bývá okolo 1000. CNT mohou být jednovrstvé (také označované jako jednostěnné – single-walled nanotubes – SWNT) nebo vícevrstvé (vícestěnné – multi-walled nanotubes – MWNT) (viz obr. 15). Typická SWNT má vnitřní průměr 1 - 2 nm, přičemž délka může dosahovat až několika μm.

Uhlíkové nanotrubičky mají řadu výjimečných vlastností, které je předurčují k budoucím aplikacím. Jsou chemicky reaktivní, i když tato reaktivita je velmi nízká. Mohou tedy být kovalentně modifikovány, a to buď přímo na povrchu trubky, nebo také na jejím uzavřeném konci. Modifikace může být také prováděna v elektrických výbojích. Jejich modifikace zvyšuje jejich rozpustnost v řadě organických rozpouštědel. K dalším důležitým vlastnostem uhlíkových nanotrubiček patří elektrická vodivost. Tyto vlastnosti jsou ovlivněny průměrem nanotrubičky – ty s malým průměrem jsou polovodivé. Kromě toho se vyznačují optickou aktivitou a nabízí uplatnění v optice. Jejich důležitou vlastností je také velmi dobrá mechanická odolnost. Na druhé straně jsou velmi flexibilní, což nabízí využití v kompozitních materiálech (Harris 2009).



Obr. 15: CNT, A - jedinstěnné – single-walled nanotubes – SWNT, B - víceštěnné – multi-walled nanotubes – MWNT).

Výzkumem s DBD jsem se zabývala v rámci projektu GA ČR (GAP205/10/1374 Syntéza uhlíkových nanotrubelek plazmochemickou metodou a studium jejich funkčních vlastností) na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity. Pomocí DBD za různých experimentálních podmínek byly vyráběny CNT. Další aplikací DBD byly experimenty s generací ozónu, které probíhaly na Fakultě chemické VUT v Brně. Nejvýznamnější výsledky tohoto výzkumu byly postupně publikovány ve čtyřech vědeckých publikacích.

## 4.2 SHRUTÍ DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ

### 4.2.1 Tvorba ozónu na povrchu elektrod v reaktoru

Reakcím kyslíku a ozónu na povrchu elektrod v DBD jsou věnovány následující dvě publikace.

1. Trunec D., Mazánková V., Mierna J., Manduchová I, Krčma F.: Study of O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> reactions with electrode surface in ozonizer, HAKONE XV (15th High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry Symposium), September 11-16, 2016, Brno, Czech Republic.

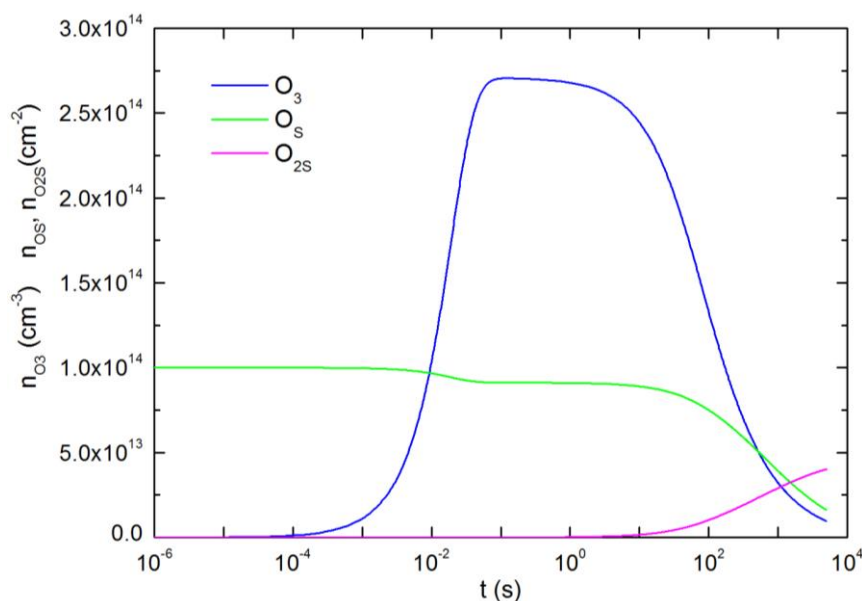
Práce se zabývá experimenty s generací ozónu v ozonizátorech s cylindrickou konfigurací elektrod DBD. Elektrody byly vyrobeny z nerezové oceli a vnější elektroda byla pokryta dielektrikem z korundové keramiky. V experimentech byl použit kyslík čistoty 6.0, který byl do ozonizátorů přiváděn ještě přes zeolitové síto. Pomocí experimentů s generovaným ozónem byly studovány procesy probíhající na povrchu elektrod.

Povrchové procesy jsou důležitými mechanismy při tvorbě, ale i při zániku ozónu v DBD. Při generování ozónu v DBD v čistém kyslíku lze po několika hodinách pozorovat pokles koncentrace ozónu a až téměř nulovou produkci, tzv. ozone zero effect (Murayama et al. 2008). Pomocí experimentů v pulzním kyslíkovém výboji a výrazným zvětšením plochy povrchu stěn reaktoru pomocí nanovláken lze také sledovat změnu produkce ozónu (Marinov et al. 2013). Výsledkem je výrazný nárůst tvorby ozónu v časech do 50 ms, pak dochází k poklesu koncentrace ozónu. V případě produkce ozónu bez přidání nanovláken do reaktoru je také pozorován nárůst, koncentrace je však o třetinu nižší než v předchozím případě. Nárůst je možno pozorovat do času 150 ms, pak už je koncentrace ozónu konstantní.

Na základě těchto poznatků jsme provedli experimenty, kdy jsme pomocí absorpční spektroskopie byli schopni in-situ určit koncentraci ozónu. První sada experimentů byla provedena tak, že se v ozonizátoru nechal po dobu 5 minut generovat ozón. Výboj byl potom vypnut a zbylý ozón byl z ozonizátoru vyfouknut argonem. Pak byl do ozonizátoru přiveden kyslík, bez zapnutí

výboje. Kyslík reagoval s atomárním kyslíkem vázaným na povrchu za reakční čas (0,1-5 min) za vzniku ozónu. Se zvyšujícím se reakčním časem stoupala produkce ozónu. Druhá sada experimentů byla provedena obdobně, jen zbylý ozón po vypnutí výboje nebyl vyfouknut argonem, ale byl v ozonizátoru ponechán. V tomto případě se ukázalo, že délka reakčního času nemá vliv na hodnotu koncentrace ozónu, který je v ozonizátoru.

Abychom si potvrdili naši teorii se vznikem ozónu na povrchu, vytvořili jsme jednoduchý kinetický model. Analogickou situaci řešil Guerra et al. (Guerra et al. 2014) ve své práci, kde se zabýval reakcemi plynného NO s atomárním kyslíkem vázaným na povrchu reaktoru z Pyrexového skla. V našem modelu jsme využili stejnou úvahu o reakcích s povrchem a určili jsme nutné rychlostní konstanty vzhledem k našim experimentálním podmínkám. O výsledcích modelu a porovnání s experimentem budeme podrobněji referovat v připravované publikaci. Na následujícím obrázku (obr. 16) je znázorněn výsledek vypočtený z modelu. Výsledek se kvalitativně shoduje s experimentálními výsledky uvedenými v naší publikaci.



Obr. 16: Průběh koncentrací jednotlivých částic vypočtený z modelu.

2. Mazánková V., Manduchová I., Mierna J., Trunec D., Krčma F.: Study of O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> Surface Reactions in Ozonizer. ELMECO & AOS (International Conference on Electromagnetic Devices and Processes in Environment Protection with Seminar Applications of Superconductors), December 3-6, 2017, Naleczow, Poland, IEE, ISBN:978-1-5386-1943-8.

Provedené experimenty prokázaly vytváření a zánik ozónu na povrchu elektrod opracovaných v DBD výboji provozovaném v čistém kyslíku nebo ve směsi kyslíku a dusíku. Naměřená časová závislost produkovaného množství ozónu vykazuje prudký nárůst koncentrace ozónu v prvních deseti milisekundách, což je důsledkem rychlého vytváření ozónu na povrchu elektrod. Ozon se vytváří při reakci molekulárního kyslíku v plynné fázi s atomem kyslíku adsorbovaným na povrchu elektrod. V pozdější době je ozon zničen v reakcích s volným aktivním místem nebo adsorbovaným atomovým kyslíkem. Toto chování je dobře popsáno také pomocí kinetického modelu, který byl vytvořen pro dané experimentální podmínky.

## 4.2.2 Depozice a funkcionalizace CNT

Následující dvě publikace shrnují experimentální výsledky depozic a funkcionalizace CNT v DBD a v radiofrekvenčním (RF) výboji za nízkého tlaku za různých experimentálních podmínek.

1. Eliáš M., Kloc P., Jašek O., Mazánková V., Trunec D., Hrdý R., Zajíčková L.: Atmospheric pressure barrier discharge at high temperature: Diagnostics and carbon nanotubes deposition. *Journal of Applied Physics*, 117 (2015), 10330, ISSN: 0021- 8979.

Práce je zaměřena na diagnostiku DBD ve směsi Ar + H<sub>2</sub> s příměsemi C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> pomocí OES, rychlé kamery a elektrických měření. Diagnostika byla prováděna při různých teplotách. Jednak pro laboratorní teplotu a dále pro teplotu 680 °C, kdy byla spodní dielektrická destička vyhřívána. Reaktor byl směsí plynů napuštěn na atmosférický tlak a ten byl díky průtokovému režimu během experimentů stále udržován na konstantní hodnotě. Ze snímků z rychlé kamery je vidět, že při pokojové teplotě je výboj v módu APGD, zatímco pro vysokou teplotu se výboj každou půlperiodu mění z APGD módu do módu Townsendova výboje za atmosférického tlaku. Diagnostika výboje byla prováděna s ohledem na experimentální podmínky, při kterých dochází ve výboji k depozici CNT na křemíkovém vzorku s 5nm vrstvou železa jako katalyzátorem. CNT se podařilo deponovat ve směsi s C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, v případě směsi s CH<sub>4</sub> byl deponován pouze amorfni uhlík. Jako podstatný se ukázal také vliv vodíku, jehož příměs zvyšovala kvalitu deponovaných CNT. CNT byly diagnostikovány pomocí SEM, TEM a Ramanovy spektroskopie. Bylo zjištěno, že vzniklé CNT jsou vícestěnné o průměru 15 nm až 30 nm s tloušťkou stěny 3 nm až 7 nm. Přínosem této práce bylo, že se podařilo deponovat CNT bez předchozího žhání katalytické vrstvy, za atmosférického tlaku a při použití argonu jako pracovního plynu. Dřívější práce využívaly dražšího helia.

2. Zajíčková L., Eliáš M., Buršíková V., Studýnková Z., Mazánková V., Michlíček M., Houdková J.: Low pressure plasmachemical processing of multi-walled carbon nanotubes for the production of polyurethane composite films with improved mechanical properties. *Thin Solid Films*, 538 (2013), 7-15, ISSN 0040-6090.

Těžištěm práce byla funkcionalizace vícestěnných CNT pomocí kapacitně vázaného RF výboje a následně jejich použití jako plnidlo při přípravě polyuretanových (PU) materiálů metodou in-situ polymerace. Funkcionalizované CNT byly komerční výrobky Nanocyl-3100 a Nanocyl-3150. Do reaktoru, ve kterém probíhala funkcionalizace CNT, byly vpouštěny různé směsi plynů při různých experimentálních podmínkách, čímž bylo dosaženo různé aktivace CNT. Směsi plynů byly zejména argon s kyslíkem, etanolem, vodou nebo argon s amoniakem. CNT byly diagnostikovány pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy – XPS) a pomocí FTIR. XPS byla aplikována přímo na CNT prášek a byla provedena prvková analýza. Aby bylo možné použít diagnostiku pomocí FTIR, byl CNT prášek zalisován spolu s bromidem draselným (KBr) do tablet a ty pak byly analyzovány. XPS metoda ukázala, že na povrchu CNT se váže kyslík, zatímco dusík se na povrch nevázal. Mechanické vlastnosti připravených PU materiálů byly určeny indentačním měřením. Bylo prokázáno významné zlepšení tvrdosti a modulu pružnosti, když jako plnidlo byly použity funkcionalizované CNT s vysokým obsahem navázaného kyslíku.

## 5 ZÁVĚR

Předložená habilitační práce se zaměřuje na tři témata v oboru experimentálního studia neizotermického plazmatu

- plazmochemické procesy v doutnavém výboji a jeho dohasínání,
- elementární procesy v prebiotických atmosférách zkoumané pomocí klouzavého obloukového výboje nebo korónového výboje,
- aplikace dielektrického bariérového výboje (DBD).

Práce je sestavena jako komentovaný soubor publikací.

Výsledky experimentů s doutnavým výbojem v proudícím režimu a jeho dohasínání v různých směsích plynu byly prezentovány autorkou na mezinárodních konferencích formou posterů i přednášek a finálně byly publikovány v sedmi impaktovaných časopisech. Experimenty byly provedeny pro různé podmínky a diagnostickou metodou byla zejména optická emisní spektroskopie. V experimentech byla použita i metoda titrace NO a pomocí ní byla stanovena koncentrace atomárního kyslíku  $O(^3P)$ . S přihlédnutím k experimentálním podmínkám byl vytvořen 0-dimenzionální kinetický model, ve kterém bylo zahrnuto celkem 45 kinetických rovnic popisujících chemické reakce probíhající v dohasínání. Z modelu nařítované hodnoty pravděpodobnosti rekombinace atomárního kyslíku a deaktivace metastabilního molekulárního kyslíku odpovídají hodnotám publikovaným v literatuře.

Při studiu elementárních procesů v prebiotických atmosférách byly zkoumány dva typy plyných směsí - směsi  $N_2 + CH_4$  - které odpovídají také složení atmosféry měsíce Titanu a směsi  $N_2 + CH_4 + CO_2$ . V experimentech byla použita konfigurace klouzavého obloukového výboje nebo korónového výboje pro simulaci procesů ve zmíněných atmosférách. Pro směs  $N_2 + CH_4$  analýzy potvrdily, že HCN je produkt s nejvyšší koncentrací. Hlavními uhlovodíky, které se podařilo spolehlivě detekovat, byly etan ( $C_2H_6$ ), acetylén ( $C_2H_2$ ) a ethen ( $C_2H_4$ ). V případě nitrilů to byly HCN, acetonitril ( $CH_3CN$ ), akrylonitril ( $C_2H_3CN$ ) a propionitril ( $C_2H_5CN$ ). Výsledky experimentů jsou v dobrém souladu s daty získanými o složení atmosféry měsíce Titanu pomocí sondy Cassini. Tato skutečnost jasně demonstruje použitelnost laboratorních experimentů s klouzavým obloukovým výbojem pro simulaci atmosféry Titanu. Pro směs  $N_2 + CH_4 + CO_2$  byly výsledky zaměřeny na studium vlivu  $CO_2$  v reakční směsi  $N_2 + CH_4$  pomocí FTIR nebo GC-MS. Z experimentu vyplynulo, že přidávání  $CO_2$  do směsi  $N_2 + CH_4$  ovlivnilo produkci HCN. Se zvyšováním koncentrace  $CO_2$  se zvýšila produkce HCN.

DBD jedním z nejrozšířenějších výbojů používaných v zařízeních pro generaci teplotně nerovnovážného plazmatu při atmosférickém tlaku. Experimentální práce s DBD byla věnována generaci ozónu v ozonizátorech s cylindrickou konfigurací elektrod. Elektrody byly vyrobeny z nerezové oceli a vnější elektroda byla pokryta dielektrikem z korundové keramiky. V experimentech byl použit kyslík čistoty 6.0, který byl do ozonizátorů přiváděn ještě přes zeolitové síto. Pomocí experimentů s generovaným ozónem byly studovány procesy probíhající na povrchu elektrod. Další aplikací DBD byla tvorba a funkcionalizace uhlíkových nanotrubelek (CNT). CNT se podařilo deponovat ve směsi s  $C_2H_2$ , v případě směsi s  $CH_4$  byl deponován pouze amorfni uhlík. Jako podstatný se ukázal také vliv vodíku, jehož příměs zvyšovala kvalitu deponovaných CNT. CNT byly diagnostikovány pomocí SEM, TEM a Ramanovy spektroskopie.



## POUŽITÁ LITERATURA

Aldebaran: dostupné z: [http://www.aldebaran.cz/bulletin/2012\\_42\\_pla.php](http://www.aldebaran.cz/bulletin/2012_42_pla.php)

Bartnikas R.: Note on discharges in helium under a.c. conditions. *British Journal of Applied Physics (Journal of Physics D: Applied Physics)*, **1**, 5 (1968), 659-661.

Cleaves H. J., Chalmers J. H., Lazcano A., Miller S. L., Bada J. L.: A reassessment of prebiotic organic synthesis in neutral planetary atmospheres. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, **38**, 2 (2008), 105-115.

Dobrijevic M., Hebrard E., Loison J. C., Hickson K. M.: Coupling of oxygen, nitrogen, and hydrocarbon species in the photochemistry of Titan's atmosphere. *Icarus*, **228**, (2014), 324–346.

Eri's: dostupné z: <http://blog.canacad.ac.jp/wpmu/15matser/2011/11/23/12-1-history-of-life-on-earth/>

Ferris J. P., Joshi P. C., Edelson E. H., Lawless J. G.: HCN: A plausible source of purines, pyrimidines and amino acids on the primitive earth. *Journal of Molecular Evolution*, **11**, 4 (1978), 293-311.

Fleury B., Carrasco N., Gautier T., Mahjoub A., Hec J., Szopa C., Hadamcik E., Buch A., Cernogora G.: Influence of CO on titan atmospheric reactivity. *Icarus*, **238**, (2014), 221–229.

Gough D. O.: Solar interior structure and luminosity variations. *Solar Physics*, **74**, 1 (1981), 21-34.

Guerra V., Marinov D., Guaitella O., Rousseau A.: NO oxidation on plasma pretreated Pyrex: the case for a distribution of reactivity of adsorbed O atoms. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **47**, 22 (2014), 224012.

Haldane J. B. S.: Possible Worlds. Hugh & Bros, New York (1928).

Haldane J. B. S.: The Origin of Life. *New Biology*, **16**, 12 (1954).

Harris P. J. F.: Carbon Nanotube Science - Synthesis, properties and applications. Cambridge University Press, London, (2009), ISBN 978-0-521-53585-4.

Iijima S.: Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56 (1991).

Johnson A. P., Cleaves H. J., Dworkin J. P., Glavin D. P., Lazcano A., Bada J. L.: The Miller Volcanic Spark Discharge Experiment. *Science*, **322**, 5900 (2008), 404.

Kasting J. F.: Earth's early atmosphere. *Science*, **259**, 5097 (1993), 920-926.

Kogelschatz U.: Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **23**, 1 (2003).

Krčma F., Protasevich E. T.: Post-discharges in Pure Nitrogen and in Nitrogen Containing Halogenated Hydrocarbon Traces, 1st ed. Tomsk: Tomsk Polytechnic University publishing, (2003).

Marinov D., Guaitella O., Booth J. P., Rousseau A.: Direct observation of ozone formation on SiO<sub>2</sub> surfaces in O<sub>2</sub> discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **46**, 3 (2013) 032001.

McCollom T.: Miller-Urey and Beyond: What Have We Learned About Prebiotic Organic Synthesis Reactions in the Past 60 Years? *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **41**, (2013), 207-229.

Miller S. L.: A Production of Amino Acids under Possible Primitive Earth Conditions. *Science, New Series*, **117**, 3046 (1953), 528-529.

- Miller S. L., Urey C. H.: Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth. *Science, New Series*, **130**, 3370 (1959), 245-251.
- Moisan M., Boudam K., Carignan D., Keroack D., Levif P., Barbeau J., Seguin J., Kutasi K., Elmoualij B., Thellin O., Zorzi W.: Sterilization/disinfection of medical devices using plasma: the flowing afterglow of the reduced-pressure N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> discharge as the inactivating medium. *European Physical Journal Applied Physics*, **63** (2013), 10001.
- Murayama K., Matsumura N., Taguchi M., Kato Y., Teranishi K., Suzuki S., Itoh H.: Experimental investigation of ozone zero phenomenon. Contribution papers, HAKONE XI, Oleron Island, France (2008).
- NASA: dostupné z : <https://www.nasa.gov/>
- Okazaki S., Kogoma M., Uehara M., Kimura Y.: Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using a 50 Hz source. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **26** (1993), 889-892.
- Oparin A. I.: Origin of Life. Macmillan, New York (1938).
- Parker E. T., Cleaves H. J., Dworkin J. P., Glavin D. P., Callahanc M., Aubrey A., Lazcano A., Bada J. L.: Primordial synthesis of amines and amino acids in a 1958 Miller H<sub>2</sub>S-rich spark discharge experiment. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **108**, 14 (2011), 5526–5531.
- Phys.org : dostupné z : <https://phys.org/news/2014-06-stanley-miller-forgotten.html>
- Pintassilgo C. D., Guerra V., Guaitella O., Rousseau A.: Modelling of an afterglow plasma in air produced by a pulsed discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, **19** (2010), 055001.
- Raulin F.: Astrobiology and habitability of Titan. *Space Science Reviews*, **135**, 1 (2008), 37-48.
- Ricard A.: Reactive plasmas. Societe Francaise du Vide, Paris, (1996).
- Smith D. Spanel P.: Studies of electron-attachment at thermal energies using the flowing afterglow Langmuir probe technique. *Advances In Atomic Molecular and Optical Physics*, **32**, (1994), 307-343.
- Smith D. Spanel P.: Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis. *Mass Spectrometry Reviews*, **24**, 5 (2004), 661-700.
- Wells J.: Icons of Evolution. Regnery Publishing, Washington, D. C. (2002) ISBN 0-89526-200-2.

## **ABSTRAKT**

Předložená práce obsahuje komentovaný soubor vědeckých prací, které se věnují problematice plazmochemických procesů a reakcí v různých typech výbojů a jejich dohasínání. Práce je logicky rozdělena do tří kapitol. První kapitola je věnována problematice doutnavého výboje za sníženého tlaku a jeho dohasínání. V příložených publikacích jsou rozebrány elementární procesy částic jak v objemu, tak i na stěnách výbojové trubice. Druhá kapitola se věnuje procesům v prebiotických atmosférách a atmosféře měsíce Titanu. Tyto atmosféry jsou simulovány pomocí klouzavého obloukového výboje. Poslední kapitola je věnována studiu generace homogenního plazmatu pomocí dielektrického bariérového výboje a jeho aplikacím.

## **ABSTRACT**

A compilation of commented author's publications is presented, dealing with the topic of plasmachemical processes and reactions in different types of discharges and post-discharges. The text is logically divided into three chapters. The first chapter is dedicated to the glow discharge and post-discharge at low pressure. Elementary processes in volume and at surface of discharge tube were studied in presented publications. Second chapter describes processes in prebiotic atmospheres and Titan's and their simulation by gliding arc electric discharge. Last chapter is dedicated to generation of plasma by dielectric barrier discharge and it's applications.