

CHEMICKÉ PROJEVY LASEROVÝCH JISKER

DAGMAR BABÁNKOVÁ^{a,b,c}, SVATOPLUK CIVIŠ^b a LIBOR JUHA^{a,d}

^aFyzikální ústav, Akademie věd České republiky, Na Slovance 2, 182 21 Praha 8, ^bÚstav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, ^cKatedra fyzikální a makromolekulární chemie Univerzity Karlovy, Albertov 6, 128 43 Praha 2, ^dÚstav fyziky plazmatu, Akademie věd České republiky, Za Slovankou 3, 182 21 Praha 8
babankova@jh-inst.cas.cz, civis@jh-inst.cas.cz, juha@fzu.cz

Došlo 1.3.04, přepracováno 20.5.04, přijato 29.5.04.

Klíčová slova: laserové jiskry, plazmochemie, laserová chemie, fotochemie

Obsah

1. Úvod
2. Anorganická a organická chemie laserových jisker: přehled chemických reakcí iniciovaných laserovým plazmatem
3. Geochemie s laserovými jiskrami: laboratorní simulace atmosférických dějů o vysoké hustotě energie
4. Fyzikální chemie laserových jisker: Jakými způsoby může laserové plazma iniciovat chemické reakce?
5. Závěr

1. Úvod

Poměrně krátce po objevu laseru bylo zjištěno (viz práce v cit.¹⁻³), že při fokusování laserového záření v plyném prostředí dochází v určitém místě zužujícího se svazku k dielektrickému průrazu plynu (laser-induced dielectric breakdown – LIDB), čímž se v soustavě vytváří oblak dobře definovaného, relativně horkého a hustého plazmatu, ostře ohraničeného v prostoru a čase. Jednotlivé volné elektrony, vytvořené při většinou nerezonanční interakci laserového záření s plynem či nahodile vzniklé jinými procesy, jsou v silném elektromagnetickém poli fokusovaného laserového svazku urychleny na energie umožňující srážkově ionizovat atomy či molekuly plynu za vzniku dalších elektronů, které se zmíněným způsobem urychlují. Celý proces se mnohokrát opakuje, dochází ke kaskádové ionizaci plynu vytvářející plazma. Tento jev byl nazván

laserovou jiskrou. Od běžného jiskrového výboje se liší především absencí elektrod a na ně vloženého vnějšího elektrického napětí. Ačkoli fyzikální podstata laserových jisker se již stala předmětem celé řady souborných referátů a monografií (např.²⁻⁴), jejich chemické projevy dosud takto zpracovány nebyly.

V tomto příspěvku se omezíme výhradně na chemické účinky LIDB v homogenních (alespoň na počátku ozařování) plyných soustavách. Tvorba laserového plazmatu na povrchu pevné fáze či v kapalině má často též zajímavé chemické důsledky, které jsou poslední dobou intenzivně studovány. Materiál o těchto jevech je poměrně rozsáhlý, a vymyká se rozsahu tohoto příspěvku.

2. Anorganická a organická chemie laserových jisker: přehled chemických reakcí iniciovaných laserovým plazmatem

Již v roce 1966 bylo prokázáno⁵, že spuštění laserové jiskry v molekulárním plynu vede k významným chemickým změnám v ozařené soustavě. V parách nízkomolekulárních organických látek, jmenovitě tetrachlormethanu, chloroformu, methanolu, acetonu a hexanu, byl fokusován svazek rubínového laseru. Vzniklé plazma bylo diagnostikováváno prostřednictvím emisní spektroskopie v oblasti 230 nm až 695 nm. Ve spektrech dominovaly produkty rozkladných a ionizačních procesů (C, C⁺, C²⁺, Cl⁺, O⁺). Ovšem i v jednouhlíkových molekulárních plynech došlo k tvorbě C₂. To svědčí o otevření reakčních cest vedoucích ke vzniku víceuhlíkových molekul. Pomocí hmotové spektrometrie a plynové chromatografie byly v CCl₄ a CHCl₃ vystavených účinkům laserových jisker skutečně identifikovány molekuly tetrachlorethenu, hexachlorethanu, hexachlorbenzenu a oktachlor-naftalenu.

Přestože výzkum chemických projevů laserových jisker byl zahájen ozařováním organických molekul⁵, pokračoval od poloviny sedmdesátých let hlavně s anorganickými plyny. Touto problematikou se soustavně zabýval Ronn a spol.⁶⁻¹⁰. Využívali výkonového pulzního laseru CO₂, generujícího intenzivní IČ záření (pokud není uvedeno jinak, byl laser naladěný na 10,6 μm) v pulzech délek ~ 100 ns nesoucích energii ~ 1 J. Praktickým cílem těchto experimentů byla příprava malých pevných částic síry⁶ a různých kovů (Fe, Mo, Cr) působením laserové jiskry na sulfid karbonylu^{6,7}, fluorid sírový ve směsi s molekulárním vodíkem⁸ a na karbonyly uvedených kovů⁹. Ronn a Earl¹⁰ stimulovali LIDB reakci



Z ozařené směsi se vyloučily jemné částice UF₅. K renesanci zájmu o LIDB metodu syntézy malých pevných částic došlo s rozvojem výzkumu pevných nanočástic

a nanočásticových materiálů. Majima a spol.¹¹ opakovali Ronnovy experimenty s $\text{Fe}(\text{CO})_5$. LIDB rozkladem pentakarbylu železa připravili vysoce isomorfní nanočástice železa o středním charakteristickém rozměru 13 nm. Popsaná metoda vykazuje ve srovnání s CO_2 laserem indukovaným rozkladem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ fotosensibilizovaným SF_6 , kterým se autoři zabývali dříve, několik podstatných výhod. Především není třeba vytvářet homogenní směs $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a SF_6 , která je nestabilní už při laboratorní teplotě. Laserová jiskra poskytuje železo rozkladem čistého $\text{Fe}(\text{CO})_5$, což vylučuje kontaminaci vytvořených nanočástic železa nežádoucím FeF_2 . LIDB nevyžaduje rezonanční absorpci laserového záření výchozí látkou; laser tudíž nemusí být naladěn na pevně danou vlnovou délku a může být provozován za výkonově optimálních podmínek. Generace částic a reakční zóna vůbec jsou lokalizovány v blízkosti fokusu svazku a tak vzdáleny od vstupních okének kyvety. Nedochozí k jejich tepelnému namáhání, zapojení do reakční soustavy a preferenční depozici částic na nich v takové míře, kterou musíme uvažovat vždy při ozařování silně absorbujícího reagujícího plynu (např. zmíněný SF_6) v kyvetě. Tento výčet jsme zde podrobně uvedli, neboť umožňuje na konkrétním případě demonstrovat hlavní výhody chemie LIDB ve srovnání s příslušnými postupy konvenční laserové chemie. V práci¹¹ čtenář nalezne dalších odkazy na využití laserové jiskry k syntéze malých pevných částic.

Prokázalo se^{6,7}, že v jednoduché, účinkům plazmatu LIDB vystavené reakční soustavě, jakou je např. plynný COS v kontaktu s produkty svého rozkladu, tj. oxidem uhelnatým a pevnými částicemi síry, se přednostně štěpí nejslabší vazba uhlík-síra za vzniku termodynamicky stálých produktů. Reakce indukované LIDB jsou tedy chápány jako selektivní pouze ve smyslu vyhledání nejslabší vazby v příslušném molekulárním systému, která za daných podmínek podléhá primární disociaci. Tvorba produktů je tedy řízena termodynamicky.

Kromě výše popsaných soustav, poskytujících pod vlivem laserové jiskry pevné částice, byly studovány i takové anorganické plyny, které zůstaly po působení jiskry homogenní. Např. Kojima a Naito¹² indukovali pulzním CO_2 laserem jiskru v CO_2 a směsi CO s O_2 , s cílem zjistit vliv LIDB na reakci



Blazejowski a Lampe¹³ použili stejný laser k realizaci jiskry ve směsi H_2 s D_2 , vedoucí k tvorbě HD. Vzhledem k výpočetní jednoduchosti a rozsáhlým experimentálním znalostem o iontových, atomárních a molekulárních vodíkových soustavách a procesech se tato reakce jeví jako nadějný modelový systém pro hlubší pochopení a exaktní popis vztahů mezi vlastnostmi a chováním plazmatu LIDB a jeho chemickými účinky.

Nyní se vrátíme k organickým látkám, jimiž jsme přehled chemie laserových jisker zahájili. Již v první Ronnově práci⁶ byla kromě zmíněných anorganických sloučenin studována i jedna organokovová. Šlo o ferrocen, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, rozkládající se působením laserové

jiskry za vzniku depozitu železa. V práci¹⁴, věnované už jen organickým molekulám, byla měřena a interpretována emisní spektra LIDB plazmatu methanu a čtyř jeho fluoroderivatů. Převažujícím konečným produktem působení laserové jiskry v methanu je C_2H_2 . Vzhledem k tomu, že v průřezovém spektru CH_4 dominují radikály C_2 , CH a H , předpokládá se tento mechanismus tvorby acetylénu:



Při ozařování halogenderivatů methanu se ukázalo, že molekulární fragmenty jako CF_2 a CF_3 se ve spektrech projevují v závislosti na rostoucím počtu atomů halogenu v molekule, přičemž intenzity linií přiřazených halogenovým atomům rostou, zatímco intenzita CH a H klesá. Plazmatem LIDB působili na pět dalších nasycených uhlovodíků (ethan, propan, butan, isopentan a cyklohexan) Kojima a Naito¹². CH_4 zreagoval, obdobně jako v práci¹⁴, hlavně na C_2H_2 . Autoři¹² konstatovali, že tím se iniciace LIDB liší od radiolýzy, fotolýzy a působení některých elektrických výbojů. Ty totiž produkují jako hlavní produkt C_2H_6 . C_2H_2 dominuje produktům přeměny CH_4 v rázové trubici. Vysoký výtěžek C_2H_2 tedy dostáváme při náhlém ochlazení energetizovaného CH_4 , což je pro laserovou jiskru, rychle expandující do okolního chladného plynu, dobře splněno.

Dosud nejsystematičtější studium LIDB rozkladu uhlovodíků realizovali Quinn, Sabet a Alyassini¹⁵. V závislosti na energii laserového pulzu, vlnové délce pulzního laseru CO_2 a tlaku ozařovaného plynu (hexanu, cyklohexanu, methylcyklohexanu a benzenu) studovali jednak emisi z blízkosti fokusu svazku a pomocí IČ spektrofotometrie a plynové chromatografie konečné produkty rozkladu. Při nízkých energiích a tlacích byla pozorována slabá emise, pokud byl laser naladěn na čáru vykazující nenulovou absorpci v ozařované molekule. Na čarách nacházejících se mimo IČ absorpční pásy příslušné molekuly nebyla pozorována žádná luminiscence. Na vzniku slabé emise se tedy podílí hlavně multifotonová excitace molekul. Za těchto podmínek jsou irreverzibilní změny v ozařované soustavě nevýrazné, a to i po ozařování vysokým počtem pulzů. Naproti tomu při vyšších energiích a tlacích vzniká silná emise spojená s dramatickými změnami chemického složení soustavy. Tyto jevy nezávisí na vlnové délce laseru. Autoři¹⁵ odvozují, že se jedná o typické projevy LIDB. Spektra slabé a silné emise jsou velmi podobná; odpovědný jsou za ně radikály C_2 a CH . Všechny tři alifatické uhlovodíky poskytují v obou ozařovacích režimech jako hlavní produkty C_2H_2 , C_2H_4 a H_2 . V režimu slabé emise jich ovšem vznikají pouze stopová množství. V benzenu vyprodukovala laserová jiskra C_2H_2 , H_2 a pevné uhlíkové částice.

Quinn a spol.¹⁵ mimo jiné ukázali, že i když bývá plazma LIDB většinou generováno v plynech neabsorbujících laserové záření, lze tento způsob laserové stimulace chemických reakcí použít i u absorbujících molekul. Předmětem práce¹⁶ bylo spektroskopické studium emise

plazmatu produkovaného v C_2H_4 , C_3H_6 , CF_4 a CH_3COCF_3 fokusovaným zářením laseru TEA CO_2 naladěného na čarách rezonujících s IČ aktivními módy příslušných molekul. Výhodou užití takového přístupu může být, že pro absorbující molekuly leží práh LIDB většinou na výrazně nižších energiích, než pro neabsorbující plyn. Se stejným laserem tak lze generovat větší objem plazmatu.

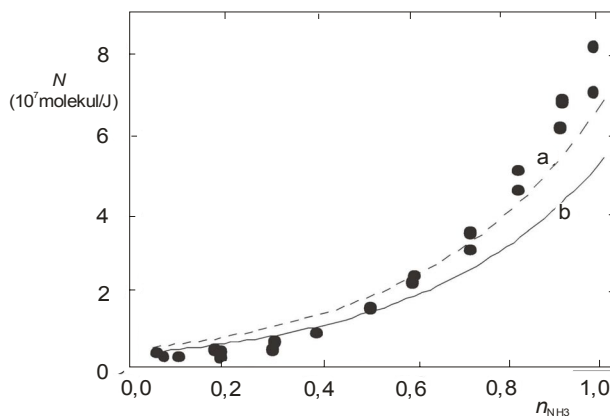
Ouchi a Sakuragi¹⁷ indukovali laserovým plazmatem dehydrochloraci 1,2-dichloropropanu. Její průběh porovnali s vysokoteplotní termickou reakcí a zjistili téměř totožný průběh. Laserová jiskra však při studiu pyrolýzy umožňuje eliminovat vliv stěn reaktoru a ohřevu reagujícího plynu skrze ně.

Závěrem zmíníme prakticky motivované experimenty. Při syntéze nanočástic s využitím laserových jisker se již uplatnily také organické látky. Oyama a Takeuchi¹⁸ iniciovali ve směsi benzenu a chloridu boritého laserovou jiskru, s jejíž pomocí připravili částice o charakteristických rozměrech několika desítek nanometrů, složené z B_4C a grafitu. Fu a spol.¹⁹ připravili ultrajemné částice SiC působením laserové jiskry ve směsi $CH_4-SiH_4-H_2/Ar$. Značná pozornost²⁰ je věnována studiu působení laserových jisker při zážehu palivových směsí, především methanových.

3. Geochemie s laserovými jiskrami: laboratorní simulace atmosférických dějů o vysoké hustotě energie

Silný impuls současnému výzkumu chemických procesů laserových jisker udělily práce využívající laserového plazmatu generovaného ve směsi molekulárních plynů jako laboratorního modelu odezvy planetárních atmosfér na bleskový výboj či dopad mimozemského tělesa. Již v roce 1980, tedy v přímé návaznosti na Ronnovy rané práce o chemii laserových jisker, referovali o výsledcích orientačních experimentů tohoto druhu Davisová, Smith a Guillory²¹. Jejich práce ovšem nebyla patřičně doceněna. Zájem o toto téma oživily až úspěchy systematického, většinou čistě fyzikálního studia laserem simulovaných blesků v modelových atmosférách různých planet sluneční soustavy (viz přehled v obsáhlém článku²²). Následné chemické studie byly věnovány hlavně produkci organických sloučenin^{23–25} nutných pro vznik života a oxidů dusíku^{26,27} (NO a NO_2 , vznikajících v dusíkových atmosférách účinkem blesku), za různých modelových reakčních podmínek. Ve všech těchto experimentech bylo ke generaci plazmatu LIDB užito pulzů Nd:YAG laseru délky $\sim 1\div 10$ ns a energie ~ 100 mJ. Nízká energie pulzů je kompenzována vysokou opakovací frekvencí – typicky 10 Hz. Neodymový laser většinou^{23–26} pracoval na fundamentální frekvenci ($\lambda = 1064$ nm). Pouze jedna práce²⁷ využívala druhé harmonické ($\lambda = 532$ nm). Základní parametry plazmatu LIDB se tedy v těchto pracích nijak dramaticky nelišily. Co se ovšem podstatně měnilo, bylo složení reakční směsi, to vždy sledovalo simulované geochemické soustavy a procesy.

Atmosféra největšího Saturnova měsíce Titanu je v současné době tvořena převážně N_2 s příměsí CH_4 . Raná atmosféra Titanu byla ovšem směsí NH_3 a CH_4 . McKay a spol.²³ simulovali pomocí laserových jisker dopad velmi rychlého meteoritu do této atmosféry, s cílem zjistit, zda by takové dopady mohly účinně přeměňovat NH_3 rané atmosféry na N_2 a z CH_4 vytvářet další organické sloučeniny. Pomocí plynové chromatografie a IČ spektrofotometrie stanovili, že ve směsi NH_3-CH_4 vzniká působením plazmatu LIDB N_2 s poměrně vysokým výtěžkem $1,2 \cdot 10^{17}$ molekul/J. To prokazuje, že vysokorychlostní dopady meteoritů do rané atmosféry Titanu mohly způsobit kvantitativní přeměnu NH_3 na N_2 , což se dříve přičítalo pouze účinkům slunečního UV záření. Výtěžek srovnatelný s N_2 byl stanoven rovněž pro HCN a C_2H_2 . Jen o něco málo nižší hodnoty byly nalezeny pro uhlovodíky C_2H_6 , C_2H_4 a $CH_3C\equiv CH$. S nejvyšším výtěžkem, $2,1 \cdot 10^{18}$ molekul/J, se vytvářel H_2 . Molární zlomek NH_3 měnil od 0,05 do 1,0; výše uvedené výtěžky se vztahují ke směsi NH_3-CH_4 s molárním zlomkem NH_3 rovným 0,5. Vysokoteplotní rovnovážný model vystihuje naměřené hodnoty výtěžků N_2 a jejich závislost na molárním zlomku NH_3 ve směsi, pokud rovnováha zamrzla (byla zabrzděna resp. fixována) ve stavu daném pro 4000 K (tzv. freeze-out temperature). Srovnání výsledků této a další možné simulace (předpokládá se nižší teplota zamrznutí rovnováhy a výsledek je korigován určitým faktorem) s experimentální závislostí je na obr. 1. V průměru jsou jednotlivé experimentální a teoretické hodnoty výtěžku v poměrně dobré shodě; odchylky charakteru závislosti jsou ovšem místy dobře patrné. Pro další produkty není shoda již tak dobrá. Autoři²³ proto navrhli použít model rovnováhy zamrzlé při 2000 K s korekcemi (plná čára na obr. 1) a hlavně pro malé uhlovodíky započítat jejich syntézu fotochemickými reakcemi indukovanými



Obr. 1. Závislost výtěžku N_2 (N , 10^7 molekul/J) na molárním zlomku NH_3 (n_{NH_3}) ve směsi NH_3-CH_4 , simulující ranou atmosféru Titanu, vystavené působení plazmatu LIDB (upraveno dle cit.²³). • hodnoty výtěžku stanovené v experimentech s laserovou jiskrou; a, b závislosti vypočtené metodou zamrzlých rovnováh, a – 4000K, b – 2000K (x 1/4)

mi UV zářením laserové jiskry.

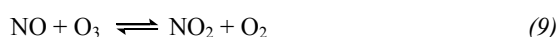
LIDB směsi CH₄-N₂-H₂ byl proveden s cílem²⁴ odhadnout účinnost tvorby HCN, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ a C₃H₈ v současné atmosféře Titanu iniciované blesky a dopady vesmírných těles. Pro srovnání byly stejné směsi ozářeny externě generovaným UV zářením a vystaveny působení elektrického jiskrového výboje, přičemž jako mírně účinnější za daných podmínek byla nalezena laserová jiskra. Výtěžky HCN a C₂H₂ odpovídají předpovědi jednoduchého modelu vysokoteplotní rovnováhy zamrzlé ve stavu charakteristickém pro teploty mezi 2000–3000 K. Pro ostatní organické sloučeniny ovšem shody dosaženo nebylo. Vypočtené hodnoty se pohybují až o několik řádů pod naměřenými hodnotami. Podobně jako v práci²³, to autoři připisují²⁴ významnému podílu UV fotochemických reakcí na tvorbě těchto produktů.

McKay a Borucki²⁵ indukovali laserové jiskry ve dvou plynných směsích (CH₄-H₂O-CO₂-N₂-H₂S a CO₂-H₂), jejichž složení bylo odvozeno ze složek rané zemské atmosféry a dvou druhů kometárního materiálu. Cílem experimentu bylo sledovat chemické důsledky dopadu takových mimozemských těles do rané zemské atmosféry. Ve směsi bohaté na CH₄ vznikla řada organických sloučenin, až šestiuhlíkových. Po delších expozicích (až 20 min při opakovací frekvenci laseru 10 Hz) vzniká v kyvetě i pevný depozit obsahující sloučeniny s aminovou skupinou, což svědčí o možnosti syntézy aminokyselin za daných podmínek. Ve směsi bohaté na CO₂ nevznikly žádné organické látky.

Tvorba oxidů dusíku (NO a NO₂) ve vzduchu, jímž prochází bleskový kanál, byla úspěšně simulována laserovou jiskrou^{26,27}. Dle Zeldoviče²⁸ vzniká NO ve vysoce přehřátém vzduchu následovně:



NO₂ se pak vytváří z NO reakcemi²⁷:



Přestože byl tento, z hlediska chemie atmosféry velmi důležitý²⁹, proces laboratorně studován převážně s využitím elektrických výbojů (viz práce v cit.^{26,27,29}), studie s laserovou jiskrou^{26,27} významně přispěly k objasnění mechanismu chemického působení plazmatu. Podrobněji o nich proto pojednáme v následující kapitole.

Reakce diskutované v předcházejícím odstavci jsou v současnosti základem abiotické fixace atmosférického dusíku. Je velmi pravděpodobné, že kolaps tohoto mechanismu produkce NO se stal podnětem pro vznik biologického aparátu fixace N₂. Kdy a jak mohlo k něčemu takovému v průběhu historického vývoje zemské atmosféry dojít? Pomocí laserové jiskry ve směsi CO₂-N₂ bylo prokázáno³⁰, že pokles molárního zlomku CO₂ ve směsi vede k dramatické redukci výtěžku NO. Pokles parciálního tla-

ku CO₂ pod 4 kPa v atmosféře před 2,2 miliardami let, zjištěný analýzou paleosolů, mohl tedy způsobit kolaps abiotické fixace atmosférického dusíku účinkem blesků a dát tak archaickým organismům podnět k vývoji vlastního fixačního aparátu. Před obnovením abiotické fixace ve vytvářející se kyslíkové atmosféře nebo produkci HCN v methanové atmosféře, se pak stačily vytvořit i biologické mechanismy fixace dusíku.

4. Fyzikální chemie laserových jisker: Jakými způsoby může laserové plazma iniciovat chemické reakce?

V centrální oblasti laserové jiskry, přímo v laserem indukovaném plazmatu, můžeme z hlediska změn chemického složení soustavy uvažovat pouze rozkladné procesy. Hustota energie a hustota toku energie tam nabývají extrémně vysokých hodnot, při nichž se všechny molekuly rychle rozloží až na atomární ionty. Toto relativně malé, horké jádro laserového plazmatu je ovšem obklopeno velkým množstvím na počátku chladného molekulárního plynu. Musíme tedy hledat odpověď na otázku, jakými procesy vlastně může laserová jiskra indukovat chemické reakce v molekulárním plynu. Energie laserového svazku, deponovaná v jiskře, se do okolí dostává v zásadě třemi cestami:

- rázovou vlnou, která se v určitém okamžiku oddělí od expandujícího plazmatu,
- mísením a interakcí expandujícího plazmatu, charakterizovaného velmi vysokou teplotou a obsahem reaktivních částic (iontů, volných radikálů, atomů) v základních i excitovaných stavech, s okolním plynem,
- krátkovlnným (UV-VUV/XUV) zářením a energetickými částicemi emitovanými plazmatem.

Jejich podíl na chemických změnách je dán jednak parametry laserového pulzu, určujícími teplotu a další klíčové charakteristiky jím generovaného plazmatu, jednak rozdíly jejich účinnosti při iniciaci chemických reakcí v dané molekulární soustavě.

Jak se na tvorbě NO indukované laserovou jiskrou ve vzduchu podílí ohřev reakční směsi rázovou vlnou a expandujícím plazmatem vyšetřoval Navarro-González a spol.²⁶. Jiskra, indukovaná ve vzduchu o atmosférickém tlaku pulzy Nd:YAG laseru (energie 300 mJ, délka 7 ns; vlnová délka 1064 nm), byla sledována pomocí laserové stínografie a interferometrie s časovým rozlišením. Těmito technikami byly stanoveny teploty expandujícího horkého plynu a rychlosti šíření čela rázové vlny. Z rychlosti šíření lze odvodit maximální teplotu v rázové vlně. Zohledněním nalezených teplotních rozsahů při termochemických výpočtech bylo zjištěno, že za daných podmínek se 99,8 % NO tvoří v horkém plynu expandující jiskry. Chemické působení rázové vlny je zde zanedbatelné.

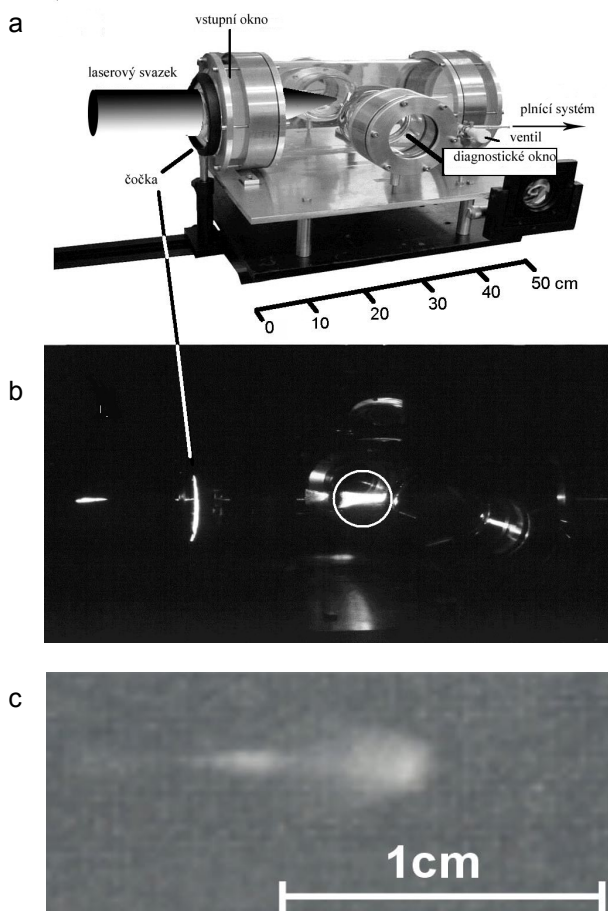
Rahman a Cooray²⁷ sledovali pomocí chemiluminiscenčního analyzátoru produkci NO a NO₂ indukovanou laserovým plazmatem generovaným ve vzduchu. Energie

pulzů druhé harmonické Nd:YAG laseru se měnila od 13 mJ do 99 mJ, přitom v celém tomto rozsahu nedošlo ke změnám poměru výtěžků NO a NO₂, který byl roven 2,2. Poměr vyšší než jedna je v logice vzniku NO₂ z NO reakcemi (9) a (10). Zajímavé je, že se účinkem elektrických výbojů tvoří NO₂ jen 10 mol.% z celkového množství NO a NO₂. Poměr výtěžků NO a NO₂ s laserovou jiskrou je tedy výrazně nižší než při elektrickém výboji, i když celkový výtěžek NO_x je v obou případech prakticky totožný. Proč tomu tak je, není zatím jasné. Hlavním cílem práce²⁷ ovšem bylo experimentálně ověřit model studovaného procesu založený na představě zamrzlé rovnováhy tvorby NO a sférické jiskry s gausovským rozdělením teploty v radiálním směru. Maximum teploty se nachází ve středu jiskry. Je známo, že k maximální produkci NO dochází ve vzduchu při teplotách 3000–5000 K. Dojde-li k ochlazení reakční soustavy na teplotu pod 1000 K tak rychlému, aby se vytvořený NO nestačil rozložit, rovnováha se zabrzdí (zamrzne) ve stavu typickém pro teploty ≥ 3000 K. K tomu dochází při expanzi plazmatu LIDB do chladného okolního plynu. Model expanze laserové jiskry užitý v práci²⁷ umožňuje vypočítat pro danou energii laserového pulzu objem vzduchu zahřátého na teplotu ≥ 3000 K. Hodnoty výtěžku NO_x měřené v závislosti na energii laserového pulzu se ukázaly jako přímo úměrné tomuto objemu. Přes svou jednoduchost, se tak diskutovaný model dobře osvědčil.

Pomocí optické emisní spektroskopie prokázali již začátkem osmdesátých let Langsam a Ronn⁹ v různých karbonylech kovů excitaci výchozích látek a produktů UV-Vis zářením plazmatu vytvořeného fokusací TEA CO₂ laseru. Výše již byly zmíněny pozdější práce^{23–25}, kde se podstatný podíl na chemických účincích laserové jiskry přisuzuje právě fotochemickým reakcím. Ke stanovení podílu fotochemických účinků UV záření plazmatu LIDB na celkových chemických změnách v okolním plynu byla využita^{24,25} dvojitá kyveta, jejíž části byly od sebe odděleny MgF₂ okénkem propouštějícím UV záření. Tak se zjistilo, že fotochemicky vzniká čtvrtina celkového množství C₂H₂, polovina C₂H₆ a desetina HCN vytvořeného laserovou jiskrou ve směsi plynů bohaté na CH₄.

Záření velmi horkého plazmatu LIDB by mohlo vyřešit těžkosti, které provázejí studium syntézy organických sloučenin ve směsi plynů o složení rané zemské atmosféry ozářených rentgenovým synchrotronovým zářením^{31,32}. Při něm se musí synchrotronové záření dostat z vysokého vakua, kde je generováno, do kyvety naplněné plynem o relativně vysokém tlaku. Její vstupní okno tedy musí být dostatečně masivní, aby vydrželo přetlak³³. Dochází v něm pak ale ke značným ztrátám zářivé energie. Patně ještě větší problém představuje fakt, že povrch okénka se uvnitř kyvety zapojuje do řady radiačně chemických procesů a je na něm deponována podstatná část produktů. Reakční soustavu již nemůžeme pokládat za homogenní. Naproti tomu laserová jiskra je generována přímo v ozařovaném plynu a zářivá energie se z ní do okolí šíří bez zbytečných ztrát.

Vyzařování jiskry v XUV spektrálním oboru se nelineárně zvyšuje s rostoucí energií laserového pulzu. Užití



Obr. 2. Optické fotografie laserových jisker indukovaných za atmosférického tlaku; a,b) jodovým fotodisociačním laserem ($\lambda = 1,3152 \mu\text{m}$, energie pulzu za vstupním oknem kyvety byla 85 J, délka pulzu činí 450 ps; fokusováno skleněnou čočkou s ohniskovou délkou 25 cm; na fotografii 2b je plazma LIDB zakroužkováno) ve směsi CO₂-N₂-H₂O^{34,35} a c) laserem TEA CO₂ ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$, energie pulzu ≤ 3 J, délka pulzu 100 ns; fokusováno Ge čočkou s ohniskovou délkou 5 cm) ve vzduchu³⁶

vysoce výkonového laseru, jehož jednotlivé pulzy nesou energii ~ 100 J, pro stimulaci chemických reakcí LIDB má i jiná specifika. Značnému energetickému obsahu odpovídá při dané délce pulzu vysoká intenzita. Fokusuje-li takový svazek v plynu, dosáhneme průrazové intenzity na podstatně delší vzdálenosti od ohniska, kde je průměr svazku mnohem větší. S výkonovým, 100-J pulzem lze tedy vyprodukovat řádově větší objemy plazmatu LIDB (obr. 2b), než dosud užívanými pulzy o energiích $\sim 0,1 \div 1$ J (obr. 2c). Připočteme-li k tomu, že množství produktů jsou úměrně energii, deponované v plazmatu LIDB, lze plazmochemický experiment realizovat s jedním laserovým pulzem. Výkonový laser tak umožňuje vytvořit realistický model procesů, zmíněných v předchozí části tohoto referátu. Dosud k tomu využívané malé, vysokorepetiční lasery generují jen velmi malý objem plazmatu, nesouměřitelný s velkými objemy plazmatu atmosférických dějů. Jeden pulz o energii ~ 100 mJ též obvykle produkuje ne-

stanovitelná množství produktů. Aby byla chemická analýza produktů možná, je třeba akumulovat v kvetě účinky několika tisíc pulzů. Plazmatu LIDB tak dáváme nežádoucí příležitost působit na produkty, vytvořené předchozími pulzy. Při reálných atmosférických dějích je horké plazma do značné míry odděleno v prostoru a v čase od konečných produktů reakcí, jím v atmosférických plynech iniciovaných. Tuto podmínku umožní naplnit pulzy s energetickým obsahem ~ 100 J. Orientační experimenty, realizované s výkonovým jodovým fotodisociačním laserovým systémem³⁴ PALS, již poskytly nadějně výsledky v tomto směru. Deset pulzů, každý o energii 85 J, fokusovaných do směsi CO/CO₂-N₂-H₂O vytvořilo taková množství aminokyselin, která již bylo možno spolehlivě stanovit kapalinovou chromatografií³⁵.

Třetí cesty, kterou energie laserové jiskry stimuluje chemické reakce, se kromě výše zmíněných fotonů mohou v principu účastnit i nabitě částice emitované horkým plazmatem jiskry. Rozsah vlivu nabitých částic plazmatu jiskry na okolní plyn je dán v prvé řadě tlakem tohoto plynu a elektronovou hustotou a teplotou plazmatu LIDB. Langsam a Ronn⁹ soudí, že ionty plazmatu jiskry nemohou přenášet její energii hlouběji do okolního plynu, neboť dosah iontů předpokládané energie je v plynu daného tlaku příliš krátký. Chemické účinky laserové jiskry na tři vybrané anorganické fluoridy (SF₆, NF₃ a SiF₄) vyšetřovali Jeleckij, Klimov a Legasov³⁷; dospěli k závěru, že při dostatečně nízkých tlacích ($p < 2,7$ kPa) je pozorovaný poměrně účinný rozklad SF₆ a NF₃ způsoben hlavně reaktivním záchytem volných elektronů z plazmatu LIDB. SiF₄ se za daných podmínek rozkládal velmi neochotně. Autoři³⁷ to vysvětlují tím, že reaktivní elektronový záchyt na SiF₄ nabývá nezanedbatelných hodnot účinných průřezů jen v úzkém rozsahu kinetických energií elektronů.

5. Závěr

Stimulace chemických reakcí laserovou jiskrou je dobře zavedenou, nicméně dosud jednou z nejméně rozvinutých disciplín laserové chemie. Laserová jiskra působí na okolní plyn tepelně jeho zahřátím expandujícím plazmatem a rázovou vlnou, fotochemicky resp. radiačně chemicky, krátkovlnným zářením a energetickými částicemi. Přestože se v literatuře nachází řada dílčích poznatků o zmíněných mechanismech, práce, která by hodnověrně popsala podíl všech těchto faktorů na tvorbě produktů nějaké konkrétní laserové plazmochemické reakce, dosud publikována nebyla. Zajímavé využití LIDB v chemii představuje například syntéza nanočástic či studium zážehu palivových směsí; nejsilnější motivace se však nyní nachází na poli laboratorního výzkumu chemických účinků dějů o vysoké hustotě energie v planetárních atmosférách, současných i historických. Moderní výkonové laserové systémy umožňují realizovat tyto simulace jedním pulzem o vysokém obsahu energie, tedy realističtěji, než tisíce nízkoenergetických pulzů, jak tomu bylo dosud.

Autoři děkují MŠMT ČR za finanční podporu poskytnutou v rámci projektů LA055, LN00A100, a nejnověji IP2004LA235. Dále děkují autorům práce³⁶ a redakci Čs. Čas. Fyz. za svolení k přetištění obr. 2c.

LITERATURA

1. Ready J. F.: *Effects of High-Power Laser Radiation*, str. 212. Academic Press, New York 1971.
2. Rajzer Ju. P.: *Lazernaja iskra i rasprostraněnije razrjadov*. Nauka, Moskva 1974.
3. Weyl G. M., v knize: *Laser-Induced Plasmas and Applications* (Radziemski L. J., Cremers D. A., ed.), str. 1. M. Dekker, New York 1989.
4. Villagrán-Muniz M., Sobral H., Navarro-González R., Velázquez P. F., Raga A. C.: *Plasma Phys. Control. Fusion* 45, 571 (2003).
5. Adelman A.H.: *J. Chem. Phys.* 45, 3152 (1966).
6. Ronn A. M.: *Chem. Phys. Lett.* 42, 202 (1976).
7. Schwebel A., Ronn A. M.: *J. Phys. Chem.* 87, 4375 (1983).
8. Lin S. T., Ronn A. M.: *Chem. Phys. Lett.* 56, 414 (1978).
9. Langsam Y., Ronn A. M.: *Chem. Phys.* 54, 277 (1981).
10. Ronn A. M., Earl B. L.: *Chem. Phys. Lett.* 45, 556 (1977).
11. Majima T., Miyahara T., Haneda K., Ishii T., Takami M.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 4759 (1994).
12. Kojima H., Naito K.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 20, 396 (1981).
13. Blazejowski J., Lampe F. W.: *Appl. Phys. B41*, 109 (1986).
14. Schwebel A. H., Ronn A. M.: *Chem. Phys. Lett.* 100, 178 (1983).
15. Quinn M., Sabet Z., Alyassini N.: *J. Phys. Chem.* 86, 2880 (1982).
16. Fantoni R., Borsella E., Caneve L., Piccirillo S.: *Nuov. Cim. D11*, 479 (1989).
17. Ouchi A., Sakuragi M.: *Eur. J. Org. Chem.* 1999, 2249.
18. Oyama T., Takeuchi K.: *Carbon* 37, 433 (1999).
19. Fu G. S., Yu W., Li X. W., Han L., Zhang L. S.: *Phys. Rev. E52*, 5304 (1995).
20. Phuoc T. X., White F. P.: *Combust. Flame* 119, 203 (1999).
21. Davis D. D., Smith G. R., Guillory W. A.: *Orig. Life* 10, 237 (1980).
22. Desch S. J., Borucki W. J., Russell C. T., Bar-Num A.: *Rep. Prog. Phys.* 65, 955 (2003).
23. McKay C. P., Scattergood T. W., Pollack J. B., Borucki W. J., Van Ghysseghem H. T.: *Nature* 332, 520 (1988).
24. Scattergood T. W., McKay C. P., Borucki W. J., Giver L. P., Van Ghysseghem H., Parris J. E., Miller S. L.: *Icarus* 81, 413 (1989).
25. McKay C. P., Borucki W. J.: *Science* 276, 390 (1997).
26. Navarro-González R., Villagrán-Muniz M., Sobral H.,

- Molina L. T., Molina M. J.: *Geophys. Res. Lett.* 28, 3867 (2001).
27. Rahman M., Cooray V.: *Opt. Laser Technol.* 35, 543 (2003).
28. Zel'dovich Y. B., Raizer Y. P.: *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, str. 374. Academic Press, New York 1966.
29. Chameides W. L.: *The Earth's Electrical Environment*, str. 70. National Academy Press, Washington D.C. 1986.
30. Navarro-González R., McKay C. P., Mvondo D. N.: *Nature* 412, 61 (2001).
31. Juha L.: *Čs. Čas. Fyz.* 49, 259 (1999).
32. Utsumi Y., Hattori T.: *Rev. Sci. Instrum.* 73, 1387 (2002).
33. Takahashi J., Utsumi Y., Hosokawa T., Ushiki J., Tadano T.: *J. Synchrotron. Rad.* 5, 548 (1998).
34. Jungwirth K., Cejnarová A., Juha L., Králiková B., Krása J., Krouský E., Krupičková P., Láska L., Mašek K., Mocek T., Pfeifer M., Präg A., Renner O., Rohlena K., Rus B., Skála J., Straka P., Ullschmied J.: *Phys. Plasmas* 8, 2495 (2001).
35. Civiš S., Juha L., Babánková D., Cvačka J., Frank O., Jehlička J., Králiková B., Krása J., Kubát P., Muck A., Pfeifer M., Skála J., Ullschmied J.: *Chem. Phys. Lett.* 386, 169 (2004).
36. Gavrilov P., Pospíšilová M., Vrbová M.: *Čs. Čas. Fyz.* 31, 479 (1981).
37. Jeleckij A. V., Klimov V. D., Legasov V. A.: *Chim. Vys. Energ.* 13, 459 (1979).

D. Babánková^{abd}, S. Civiš^b, and L. Juha^{ac} (^a*Institute of Physics*, ^b*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry*, ^c*Institute of Plasma Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*; ^d*Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague*): **Chemical Consequences of Laser-Induced Dielectric Breakdown in Molecular Gases**

Chemical reactions initiated by laser-induced dielectric breakdown in homogeneous molecular gases are reviewed. Attention is paid to processes induced in gas mixtures prepared according to the expected composition of planetary atmospheres in order to simulate chemical effects of high-energy-density events (e.g. cometary impact and lightning) in these atmospheres. Utilization of a single pulse from a high-power laser system for this purpose is discussed. The particular processes responsible for the chemical action of laser sparks are identified and described in detail.

27. Mezinárodní slovenský a český kalorimetrický seminář

Seminář se bude konat v termínu 23. – 27. května 2005 v hotelu Svratka ve Svratce na Českomoravské vrchovině. Akci pořádá Odborná skupina pro termodynamiku ČSCh a Univerzita Pardubice.

Bližší informace na [www http://www.icpf.cas.cz/ehlt/oscht/kalor2005.htm](http://www.icpf.cas.cz/ehlt/oscht/kalor2005.htm) nebo přímo podá

Ing. Eva Černošková, CSc.
SLCHPL UMCH AVČR a Univerzity Pardubice
Studentská 84
530 12 Pardubice
e-mail: eva.cernoskova@upce.cz
tel.: + 420 46 603 6154
fax.: + 420 46 603 6011