

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra fyziky
Obor: Fyzika a technika termojaderné fúze



**Výkonové lasery ve výzkumu prvkového složení
meziplanetární hmoty pro aplikace v
experimentální astronomii a kosmonautice**

**Power Lasers in Research on Elemental
Composition of Interplanetary Matter for
Applications in Experimental Astronomy and
Astronautics**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vypracovala: Bc. Anna Křivková
Vedoucí práce: RNDr. Martin Ferus, Ph.D.
Rok: 2020

—Zadání práce—

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracovala samostatně a použila jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v příloženém seznamu.

Nemám závažný důvod proti použití tohoto školního díla ve smyslu § 60 Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne

.....
Bc. Anna Křivková

Poděkování

V první řadě děkuji svému vedoucímu RNDr. Martinu Fergusovi, Ph.D. za cenné rady, věcné připomínky, vstřícnost a trpělivost při konzultacích. Velké díky také patří všem mým kolegům z vědeckého týmu Oddělení spektroskopie Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského za jejich pomoc při měření a vypracovávání této diplomové práce. Jmenovitě pak Vojtěchu Laitlovi, Bc. Lukáši Peterovi a Mgr. Petru Kubelíkovi, Ph.D. Ráda bych také poděkovala prof. Eliasu Chatzitheodoridisovi z Technické univerzity v Athénách za poskytnutí experimentální aparatury pro měření prezentovaná v této práci. Za podporu našich experimentů děkujeme panu Ing. Miroslavu Krůsovi, Ph.D. a infrastruktuře Pražského laserového systému Ústavu fyziky plazmatu AV ČR, v.v.i., dále pak panu Ing. Tomáši Mockovi, Ph.D., Ing. Janu Brajerovi, Ph.D. a celému výzkumnému centru HiLASE Fyzikálního ústavu AV ČR, v.v.i. Za 3-D profilometrii ablačních spotů bych chtěla poděkovat panu Danu Páclíkovi a firmě KEYENCE. Děkuji také paní Ing. Barboře Drtinové, Ph.D. z Katedry jaderné chemie FJFI za referenční měření metodou AAS.

Největší díky ale patří mé rodině a přátelům za jejich velkou podporu během celého studia.

Výzkumný záměr byl podpořen Grantovou agenturou ČR v rámci projektu reg. č. 18-27653S (spektrální analýza meteorů), programem Regionální spolupráce AV ČR s kraji, projektům reg. č. R200401801 (zakoupení kamer pro observaci meteorů) a R200402002 (zakoupení vybavení pro monitoring ionsférických poruch a simulace spekter) a Technologickou agenturou ČR v rámci projektu reg. č. TL01000181 (terčové experimenty a extrapolace výkonových parametrů laserů pro technologické kosmické aplikace). Laboratoř vysoce rozlišené spektroskopie ÚFCH JH AV ČR děkuje projektu MŠMT ERDF/ESF reg. č. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_19/0000778.

Bc. Anna Křivková

Název práce:

Výkonové lasery ve výzkumu prvkového složení meziplanetární hmoty pro aplikace v experimentální astronomii a kosmonautice

Autor: Bc. Anna Křivková

Obor: Fyzika a technika termojaderné fúze

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: RNDr. Martin Ferus, Ph.D.

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, v. v. i.

Abstrakt: Cílem diplomové práce je představit vybrané aplikace výkonových laserů v oblasti studia a simulace spekter a plazmatu meteorů za přesně kontrolovaných laboratorních podmínek, experimentů s interakcí laserového záření s reálnými vzorky meteoritů za použití různých typů laserových zdrojů a výzkumu dynamiky laserového ablačního plazmatu meteoritů. Na základě výsledků je provedeno zhodnocení a extrapolace parametrů výkonových laserů snad využitelných v oblasti kosmonautiky a laboratorní astrofyziky a astrochemie. Diplomová práce je v kontextu současných aplikací ve výzkumu kosmu doplněna teoretickým úvodem do základů atomové spektroskopie, fyziky meteorů, klasifikace meteoritů a interakce laserových zdrojů s materiály.

Klíčová slova: laser, LIBS, meteor, meteorit, meziplanetární hmota

Title:

Power Lasers in Research on Elemental Composition of Interplanetary Matter for Applications in Experimental Astronomy and Astronautics

Author: Bc. Anna Křivková

Abstract: The aim of the diploma thesis is to introduce chosen applications of power lasers in the following areas of study and simulation of spectra and meteor plasma in exactly controlled laboratory conditions, experiments with interaction of laser radiation with real meteor samples using different types of laser sources and finally in the area of research of dynamics of laser ablation meteor plasma. On the grounds of the results, an evaluation and extrapolation of power lasers parameters possibly usable in the field of astronautics and laboratory astrophysics and astrochemistry. The diploma thesis is in the context of current applications in space research complemented by theoretical introduction into the basis of atomic spectroscopy, meteor physics, classifications of meteorites and interaction of laser sources with materials.

Key words: laser, LIBS, meteor, meteorite, interplanetary matter

Obsah

Úvod	8
I Teoretická část	11
1 Světelné spektrum	12
1.1 Elektronová struktura atomu	13
1.2 Emisní spektra	18
1.2.1 Self-absorpce	21
1.3 Rozšíření spektrálních čar	21
2 Spektroskopie laserem indukovaného průrazu - LIBS	24
2.1 Laserem indukované plazma	25
2.1.1 Základy laserového ablačního procesu	25
2.1.2 Časový vývoj emisního spektra plazmatu	30
2.1.3 Teoretické modely plazmatu	32
2.2 Přednosti a limitace LIBS metody	32
3 Bezkalibrační analýza	34
4 Meziplanetární hmota	37
4.1 Meteoroid, meteorit a meteor	37
4.2 Meteority	38
4.2.1 Původ meteoritů	38
4.2.2 Klasifikace meteoritů	39
4.3 Spektroskopie meteoru	45
4.3.1 Průlet meteoroidu atmosférou Země	45
4.3.2 Průběh interakce se zemskou atmosférou	47
4.3.3 Další jevy spojené s meteory	49
4.3.4 Spektra meteorů	49
II Experimentální část	53
5 Experimentální uspořádání a instrumentace	54
5.1 ArF excimerový laser	57
5.2 Nd:YAG laser	57
5.3 Ti:Safírový laser	57

5.4	Terawattový jodový laser Asterix	57
5.5	Laser Bivoj	58
5.6	Astronomický spektrograf	58
5.7	Echelle spektrograf	58
5.8	SEM/EDX	59
5.9	3D profilometr	59
6	Výsledky a diskuze	60
6.1	Laboratorní simulace plazmatu meteoru pomocí laserů	60
6.1.1	Teplota laserového plazmatu a plazmatu meteoru	60
6.1.2	Elektronová hustota	61
6.1.3	Simulace spekter meteorů pomocí LIBS	61
6.1.4	Porovnání s ostatními simulačními metodami	63
6.2	Interakce laseru s povrchem meteoritu	67
6.2.1	Analýza ablačních spotů pomocí SEM/EDX	68
6.2.2	Analýza rozměrů a objemů ablačních spotů	78
6.3	Dynamika laserového ablačního plazmatu meteoritů	83
6.3.1	Program ablator2go	84
6.3.2	Tlaková progresse	86
6.4	Výkonové lasery v kosmickém výzkumu	94
6.4.1	Současné využití	94
6.4.2	Budoucí aplikace	96
	Závěr	98
	Literatura	100

Úvod

*„Nikdy nezapomínej na to,
že jsi jen malou částí
v celém velkém vesmíru!“*

Marcus Aurelius

S prohlubujícím se vědeckým poznáním a technologickým pokrokem se již lidská mysl neupírá k hlubokým končinám vesmíru pouze v rovině filozofické a teoretické. Nedotknutelné kosmické dálky se staly hmatatelnými, ačkoliv do nich v kontextu vesmírných vzdáleností člověk vstupuje zatím pouze drobnými krůčky. V poměru k tomu, co ještě musí lidstvo vykonat, jsme v 63. roce kosmického věku zatím nedosáhli opravdového skoku, o kterém 20. července 1969 hovořil Neil Armstrong z povrchu Měsíce. Nestali jsme se všudypřítomnými, neboť noha člověka nespočinula na povrchu žádné jiné planety Sluneční soustavy, tím méně na planetách cizích hvězd, jak optimisticky předvídal v polovině 70. let československý spisovatel Milan Coudr ve své popularizační knížce *Vesmír dokořán*. Neumíme odpovědět na celou řadu základních otázek týkajících se např. vzniku života a jeho existence v kosmu včetně života inteligentního, neznáme rozměr, důvod vzniku, princip fungování a budoucnost vesmíru, nevíme mnoho o podstatě lidského vědomí.

Faktorů limitujících poznávání kosmických dálek je mnoho: politická situace, finanční náročnost, ale také překonávání kritických bodů na poli důležitých technologií. Pro rozvoj techniky a vědy bylo pro člověka vždy klíčové ovládnutí výkonných zdrojů energie. S jistou nadsázkou lze konstatovat, že když naši předci ovládli oheň, otevřela se cesta nejen pro úpravu potravin, aby byly stravitelnější a energeticky vydatnější, ale také pro úpravu rud, byl k dispozici energetický zdroj pro chemické reakce a později pohon strojů. Pak lidé ovládli elektrickou energii, sílu štěpení a slučování atomů a objevem laseru (Zesílení světla stimulovanou emisí záření, z angl. Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) lidstvo ovládá také sílu světla.

Teoreticky byl základní fyzikální princip laseru, tj. stimulované emise záření, popsán v práci Alberta Einsteina „Zur Quantentheorie der Strahlung“ z roku 1916 [1]. Příslušné zařízení zesilující světlo pomocí stimulované emise bylo následně vyvíjeno již od 20. let po celém světě. První funkční laser na bázi krystalu rubínu sestrojil Theodore Maiman z Hughesových laboratoří (HRL, USA) v květnu 1960 a Československo bylo již v roce 1962 hned po USA a Sovětském svazu třetí zemí, která postavila vlastní funkční laser. Sestavil jej Dr. Karel Pátek z Fyzikálního ústavu

ČSAV na základě opticky čerpaného neodymového skla. Lasery si od té doby našly uplatnění snad ve všech oborech vědy a technologie, přičemž Česká republika je stále na špičce zejména v oblasti výzkumu využití těch nešpičkovějších a nejvýkonnějších laserů.

Právě velmi výkonné laserové systémy představují zvláště zajímavou kategorii v oblasti vojenské, inženýrské i v oblasti základního výzkumu. Výkonové lasery jsou totiž unikátním nástrojem, který s nadsázkou umožňuje nemožné: za striktně kontrolovaných podmínek lze studovat systémy a jevy, které jsou jinými metodami jinak těžko napodobitelné. V řadě případů totiž nelze nalézt jiný zdroj o dostatečné energii a přesně definovaných parametrech, který může působit na prostředí od okolí zcela izolované za přísně daných podmínek. Jedná se například o interakční experimenty zaměřené na chemii a fyziku vysoce energetických událostí, jako je vstup velmi rychlých těles (meteoroidů, asteroidů atd.) do planetární atmosféry, jejich exploze během průniku atmosférou či dopad na povrch planet, kolize asteroidů, studium procesů a stavů hmoty v nitrech plynných obrů, interakce radiačních rázových vln v okolí nestabilních hvězd s prachem a plynem, pulzace hvězd, exploze supernov, plazmové výtrysky, procesy hroucení a akrece.

Vysoce výkonné lasery jsou dnes díky svému širokému aplikačnímu potenciálu také velmi hojně využívány v oblasti technologií. Jako příklad lze uvést výzkum inerciální fúze či generování vysoce energetických iontových svazků. Laboratorní technologický výzkum se zaměřuje také na studie parametrů laserových zdrojů budoucnosti, které mohou nalézt uplatnění v urychlování malých satelitů na relativistické rychlosti až 25 % c , která je v dnešní době zatím nedosažitelná. Dále by měly výkonové lasery nalézt uplatnění v dálkovém průzkumu složení povrchu asteroidů pomocí spektroskopie ablačního plazmatu či při případném odklonu nebo až destrukci potenciálně nebezpečných těles, jako jsou blízkozemní planetky a asteroidy.

Společné týmy z Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského, Fyzikálního ústavu a Ústavu fyziky plazmatu začaly zkoumat využití výkonového laserového systému PALS pro napodobení jevů souvisejících se vstupem tělesa meziplanetární hmoty do atmosféry před více než 15 lety. Výzkumníci pod vedením Dr. Libora Juhy a prof. Svatopluka Civiše tehdy iniciovali výzkum chemických účinků plazmatu vzniklého kolem asteroidů při sestupu atmosférou a při impaktu na povrch planet. Řada následujících úspěšných experimentů podpořených teoretickými výpočty např. potvrdila vznik základních komponent pro prebiotickou syntézu v laserovém plazmatu simulujícím impakt asteroidu.

Ačkoliv současný výzkum na poli chemických účinků událostí o vysoké hustotě energie navazuje na jejich původní myšlenku simulovat vysoce energetické události pomocí výkonového laseru, otevírá zároveň zcela nová témata zahrnující zejména evoluci raných planetárních atmosfér, jejich transformaci impakty a detekci impaktů a jejich chemických účinků na exoplanetách.

Tato diplomová práce vznikala jako součást programu, jehož cílem je výzkum fyzikálních procesů spojených se simulací událostí o vysoké hustotě energie a dále pak extrapolace parametrů špičkových laserových zdrojů, které by bylo možno nasadit pro vybrané aplikace v oblasti kosmických technologií. Cílem je představit konkrétní

vybrané aplikace výkonových laserů ve výzkumu meziplanetární hmoty.

Práce je rozdělena do dvou částí. První – teoretická část – se věnuje základům spektrální emise, na které navazuje představení spektroskopie laserem indukovaného průrazu (LIBS) a bezkalibrační kvantitativní analýzy ablačních spekter. Dále následuje úvod do základní klasifikace meteoritů a spektroskopie meteorů. V experimentální části je pak představena možnost využití výkonových laserů pro co nejděsnější laboratorní simulaci plazmatu meteorů založené na laserové ablacii reálných vzorků meteoritů za použití několika laserových systémů: jodový terawattový systém PALS, femtosekundový Ti:SAF laser, laboratorní Nd:YAG a ArF excimerový laser. Další část je zaměřena na studii laserových ablačních spotů pomocí elektronové mikrosondy a 3-D profilometru, kdy jsou diskutovány odlišnosti interakcí jednotlivých laserů. Pro tento interakční výzkum bylo využito ještě dalšího laseru nacházejícího se na výzkumném pracovišti HiLASE. Poslední představená aplikace výkonových laserů se týká výzkumu dynamiky laserového ablačního plazmatu meteoritů. Na závěr je diskutován význam získaných výsledků v rámci budoucích aplikací vysoce výkonných laserů v oblasti kosmického výzkumu.

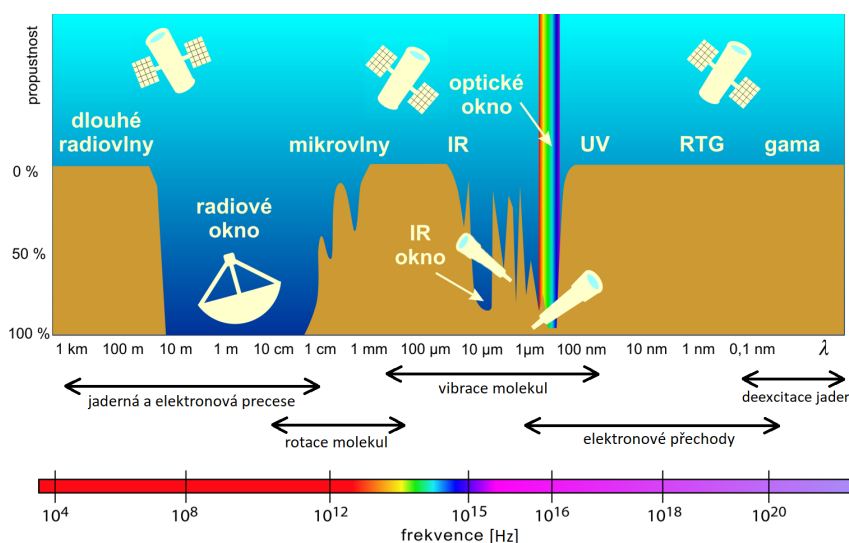
Část I

Teoretická část

Kapitola 1

Světelné spektrum

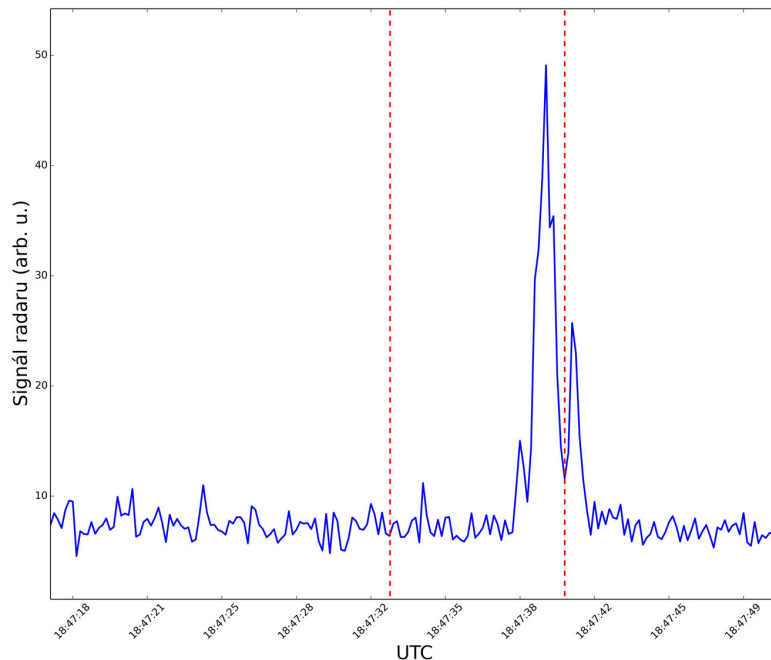
Elektromagnetické záření je společně s gravitačními vlnami [2,3] jediným nástrojem, který umožňuje studium objektů vzdáleného vesmíru. Již počátkem 20. století byl rozpoznán korpuskulárně-vlnový dualismus elektromagnetického záření. Ačkoliv neexistují žádné teoretické rozdíly mezi elektromagnetickými vlnami různých vlnových délek, je jejich spektrum přesto tradičně rozdělováno na několik částí (Obr. 1.1), a to na základě historického vývoje, metod jejich generování a detekce a dále pak jejich využití [4].



Obr. 1.1: Rozdělení elektromagnetického spektra. Převzato a upraveno z [7].

Pro pozorování z povrchu Země astronomové využívají tzv. radiové okno, ve kterém jsou pozorovány přechody mezi rotačními stavy molekul, jejichž energetická specifická umožňuje analýzu chemického složení objektů vzdáleného vesmíru, např. molekulárních oblaků a to pomocí radioteleskopů, např. známé Atakamské velké milimetrové anténní soustavy (Atacama Large Millimeter/sub-millimeter Array, ALMA). V souvislosti s příslušným oborem tzv. radioastronomie lze zmínit, že radiová detekce se používá také pro observaci meteorů a to pomocí radarů. Příklad detekce meteoru pomocí pasivního radaru je ukázán na Obr. 1.2.

Již od počátků astronomie je využíváno pro pozemské pozorování tzv. optické okno. Kromě klasického pozorování kontinuálního záření, z hlediska spektroskopie v této oblasti vyzařují či absorbují molekuly v oblasti charakteristické pro rotačně-vibrační elektronové přechody, v případě atomů pak pro přechody na nižších slupkách elektronového obalu atomů [5, 6]. Z hlediska observace meteorů je tato oblast stěžejní pro chemickou analýzu atomárních a molekulárních specií vyskytujících se v jejich plazmatu, jak bude rozebráno v dalších kapitolách práce. V ostatních oblastech jsou objekty vzdáleného vesmíru pozorovány zejména pomocí kosmických dalekohledů jako je např. gama observatoř Fermi Gamma-ray Space Telescope (NASA) [8], rentgenový teleskop Chandra (NASA) [9], Hubbleův vesmírný dalekohled (NASA, ESA), který je schopen vesmírné objekty pozorovat jak ve viditelné, tak UV oblasti [10]. V infračervené oblasti pak pozoruje například Wide-field Infrared Survey Explorer – WISE (NASA, JPL) [11] a do ledna 2020 byl také využíván Spitzerův vesmírný dalekohled (NASA) [12].



Obr. 1.2: Radarový záznam bolidu. Červené linie vyznačují čas, kdy byl bolid zaznamenán spektroskopickými kamerami na Hvězdárně Valašské Meziříčí. Vzdálenost bolidu od pozorovacího stanoviště byla kolem 380 km. *Autoři kompozice: V. Laitl a P. Kubelík*

1.1 Elektronová struktura atomu

Zjednodušeně lze elektronovou strukturu atomu popsat tak, že jádro o velmi malém průměru $\sim 10^{-15}$ m je obklopeno tzv. elektronovým oblakem o rozměrech $\sim 10^{-10}$ m. V tomto oblaku jsou elektrony delokalizovány v tzv. orbitalech, ve kterých se vyskytují s pravděpodobností větší, než 90 %. Popis atomu vychází z kvantové mechanické

teorie, která postuluje, že elektronu je přiřazena vlnová funkce. Působením příslušného operátoru na vlnovou funkci daného elektronu dostaneme příslušnou energii jeho orbitalu.

Atom vodíku

Nejjednodušším příkladem atomu s jedním elektronem je vodík. Vodík je zároveň ve vesmíru nejvíce zastoupeným prvkem ($\sim 70\%$ veškeré hmoty), nicméně jeho detekce v mezihvězdném prostředí byla pro astronomii značně problematická. Dlouho se totiž pozorovalo zejména ve výše zmíněné optické oblasti, ve které je však vodík detekovatelný pouze v případě, že se nachází v horkém plazmatu a je tedy v excitovaném, případně ionizovaném stavu. Existují ale i rozsáhlé oblasti neutrálního vodíku – *H I oblasti*, které jsou nerovnoměrně rozloženy v galaxiích a vodík se zde nachází v základním stavu. Tyto oblasti září na vlnové délce 21,105 cm díky přechodu mezi ortovodíkem (elektron a proton mají nesouhlasný spin) a paravodíkem (souhlasný spin), a je tak možné je pozorovat v radiové oblasti [13]. Poznamenejme, že existence této linie pocházející od všudypřítomného mezihvězdného vodíku byla teoreticky předpovězena v roce 1944 Hendrickem C. van de Hulstem z Leidenské univerzity. Následoval „závod“ mezi nizozemskými a americkými astronomy, kdo první všudypřítomný, ale do té doby neviditelný kosmický vodík detekuje. Pátrání bylo završeno v roce 1951 úspěchem Harolda Ewena z americké Harwardovy univerzity. Jan Oort z nizozemské skupiny byl pozadu jen o pár týdnů, zdržení způsobilo nevysvětlitelný požár na zařízení. V témže roce ještě výsledky potvrdila australská skupina koleme Joe Pawseye z observatoře náležející Organizaci vědeckého a průmyslového výzkumu Commonwealthu (CSIRO).

Energie elektronů v atomu vodíku je určena vztahem plynoucím z řešení Schrödingerovy rovnice

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (1.1)$$

kde m_e je hmotnost elektronu, e velikost elementárního náboje, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ Planckova konstanta, ϵ_0 permitivita vakua a n představuje *hlavní kvantové číslo*, které může nabývat hodnot přirozených čísel $n = 1, 2, 3, \dots$. Postupným dosazováním za n získáme diagram energetických hladin (Obr. 1.3). Ke stejnému vztahu lze dojít i z Bohrových postulátů [14].

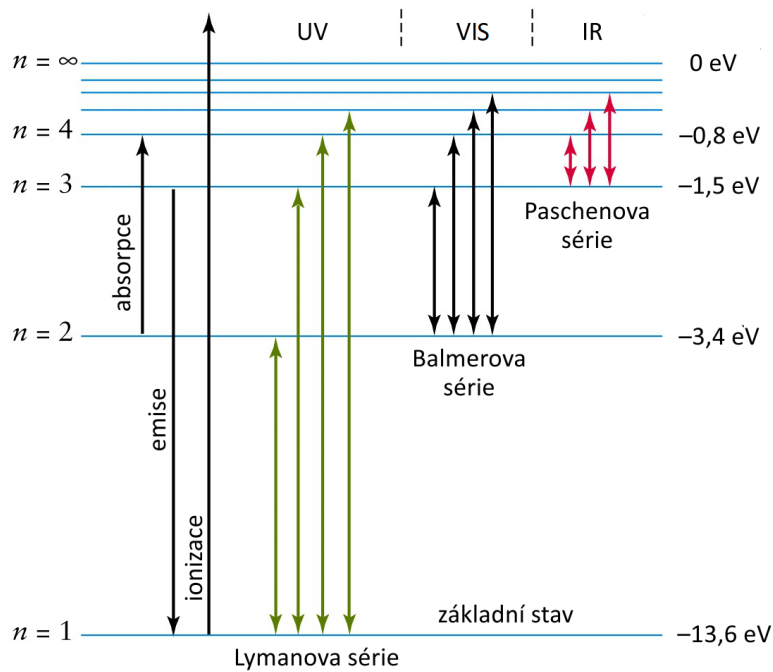
Nejnižší energii má elektron v tzv. *základním stavu*, kdy $n = 1$. Hodnota energie pro tento stav vychází -13,6 eV. To znamená, že k tomu, aby došlo k uvolnění elektronu, který se nachází v základním stavu, pryč z atomu, je potřeba dodání energie o hodnotě alespoň 13,6 eV. Takováto energie, která je schopna odtrhnout elektron, je nazývána *ionizační*. Pro $E > 0$, tedy pro nevázané stavy, přestává být energie kvantována a tvoří spojitě spektrum [14, 15].

Stavy, které odpovídají energiím plynoucím ze vztahu (1.1), se nazývají *stacionární*. Aby elektron mohl přejít z nižší hladiny E_n do vyšší energetické hladiny (vzdálenější od jádra) E_m , musí přijmout energii, např. v podobě fotonu, odpovídá-

jící rozdílu obou energií

$$h\nu = E_m - E_n, \quad (1.2)$$

kde ν představuje frekvenci daného fotonu. Díky nestabilitě excitovaných stavů setrává elektron na vyšší hladině pouze krátkou dobu, která je teoreticky dána jako reciproká hodnota Einsteinova emisního koeficientu, a poté se vrací zpět na nižší hladinu za vyzáření fotonu o stejné energii jako (1.2).



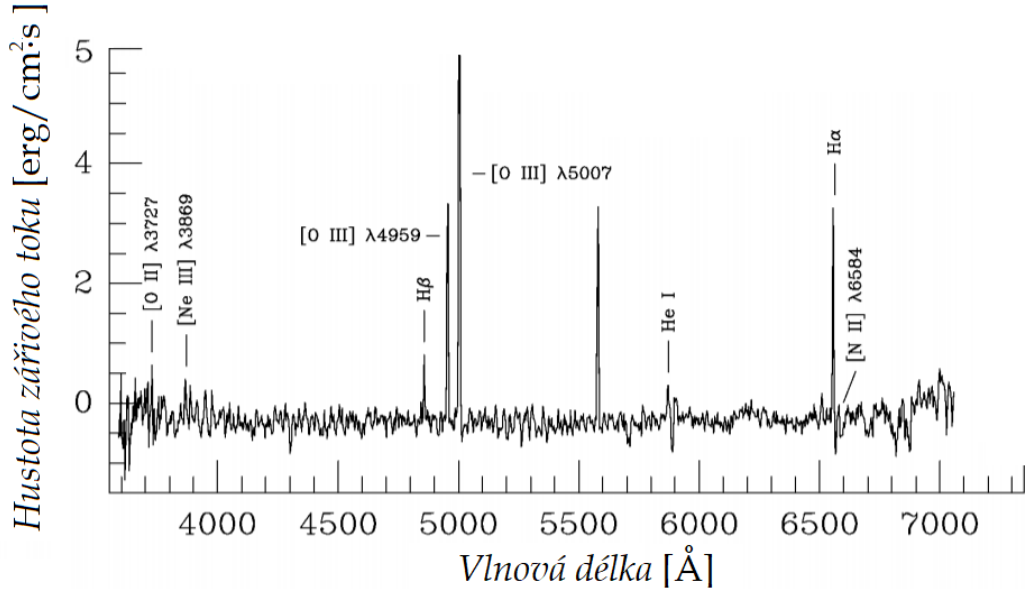
Obr. 1.3: Zjednodušené schéma energetických hladin atomu vodíku. Převzato a upraveno z [16]

Jak je vidět na Obr. 1.3, přeskokům elektronu mezi atomovými orbitály vodíku odpovídají série emisních čar. Vodík musí být vzbuzen do poměrně vysokých energetických stavů. Atomární vodík proto lze detekovat všude tam, kde je dostatečně excitován, např. ve hvězdách (zejména typů B,A,F, ve spektrech hvězd typu O je slabší z důvodu ionizace vodíku vlivem teplot nad 30 000 K, u hvězd G, K a M atomární vodíkové čáry postupně slábnou vlivem snižující se teploty těchto tříd) či ve velmi horkých emisních mlhovinách typu H II. Detekován byl také v plazmatu meteorů, kdy se předpokládá, že pochází buďto z ledu nebo z refraktorního organického materiálu v primitivních uhlíkatých chondritech (viz dále).

Poměr počtu částic ve dvou různých diskrétních energetických stavech lze získat z Boltzmannova distribučního zákona jako

$$\frac{N_n}{N_m} = \exp \left[-\frac{E_n - E_m}{kT} \right]. \quad (1.3)$$

T představuje teplotu a k Boltzmannovu konstantu. Pokud systém obsahuje celkový počet částic N , které se můžou nacházet na různých energetických hladinách ε , vztah



Obr. 1.4: Vodíkové linie alfa a beta Balmerovy série v emisním spektru planetární mlhoviny v Galaxii v Andromedě (M31) [17].

(1.3) lze upravit do běžnější podoby Boltzmannova distribučního zákona

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}}, \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad (1.4)$$

která nám udává relativní počet částic ve stavu i . Z této rovnice také plyne, že parametr β , tedy termodynamická teplota T , určuje nejvíce pravděpodobné populace stavů daného systému. Suma ve jmenovateli (1.4) se nazývá *partiční funkce*.

Může se však stát, že energetické hladině odpovídá více stavů se stejnou energií, které je ale možné od sebe rozlišit například pomocí kvantových čísel. Taková to hladina je *degenerovaná* a náleží jí statistická váha g_i , která je rovna počtu energeticky se překrývajících stavů. Partiční funkce pak může být zapisována i v trochu jiné podobě

$$q = \sum_{\text{levels } i} g_i e^{-\beta\varepsilon_i}, \quad (1.5)$$

kde suma je tentokrát přes energetické hladiny, nikoliv přes jednotlivé stavy [18, 23, 24].

S pohybem elektronu kolem atomového jádra jsou svázány další diskrétní hodnoty, a to momentu hybnosti. Pro danou hodnotu hlavního kvantového čísla n je velikost tohoto *orbitálního momentu* L_l určena *vedlejším kvantovým číslem* l , které může nabývat hodnot $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$, a platí vztah

$$L_l = \hbar\sqrt{l(l+1)}. \quad (1.6)$$

Vedlejší kvantové číslo tedy určuje tvar atomového orbitalu. Orientaci atomového orbitalu v prostoru, resp. orbitálního momentu hybnosti, podél určené osy udává

magnetické kvantové číslo m_l , které může nabývat hodnot od $-l$ do l . Celkem tak pro dané l nabývá $2l + 1$ hodnot a platí vztah

$$L_{l,z} = \hbar m_l. \quad (1.7)$$

Elektron má také ještě vlastní moment hybnosti – *spin*. Velikost spinu a jeho možné složky jsou popsány, stejně jako v případě orbitálního momentu hybnosti, dvěma kvantovými čísly, a to spinovým kvantovým číslem s , které má hodnotu $\frac{1}{2}$, a magnetickým kvantovým číslem $m_s = -s, -s + 1, \dots, s - 1, s$. V analogii s (1.6) a (1.7) pak platí pro velikost spinu S a pro jeho složku do vybraného směru S_z

$$\begin{aligned} S &= \hbar \sqrt{s(s+1)}, \\ S_z &= \hbar m_s. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Stav elektronu vázaného v atomu vodíku je tedy charakterizován čtyřmi kvantovými čísly n, l, m_l a m_s [15].

Atomy s více elektrony

Teoretické ab initio výpočty přesných energií elektronů ve více elektronových systémech jsou značně komplikované. Obecně lze konstatovat, že stavy popisují čtyři uvedená kvantová čísla a energie elektronů v těchto stavech může opět nabývat jen určitých diskrétních hodnot. Při určování elektronových stavů je však ještě nutno kromě elektrické interakce elektronu s jádrem vzít v úvahu i další interakce mezi elektrony. Nejdůležitější je coulombovská interakce, která způsobí závislost energie daného stavu nejen na hlavním kvantovém čísle n , ale i na vedlejším kvantovém čísle l .

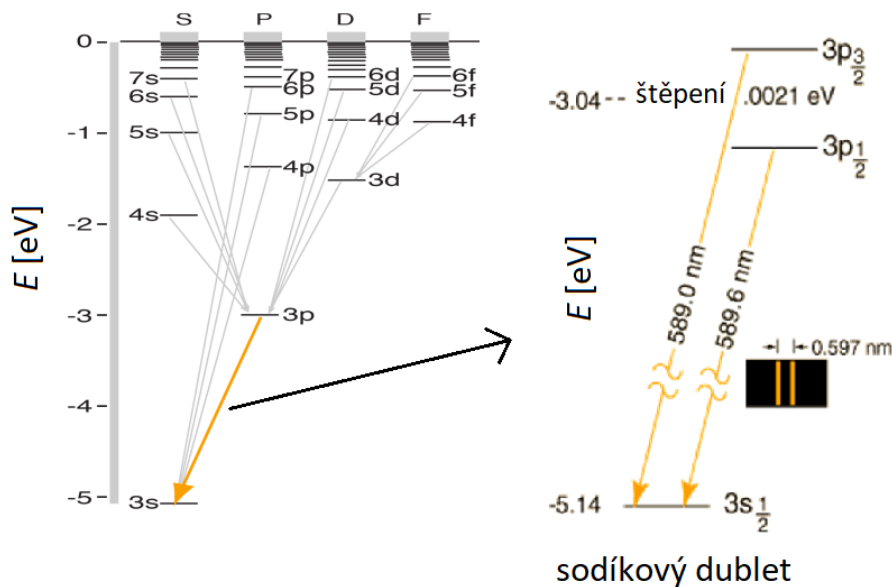
Při zaplňování orbitalů elektrony musí být dodržena následující tři pravidla:

1. princip minima energie dané elektronové konfigurace;
2. Pauliho vylučovací princip;
3. Hundovo pravidlo.

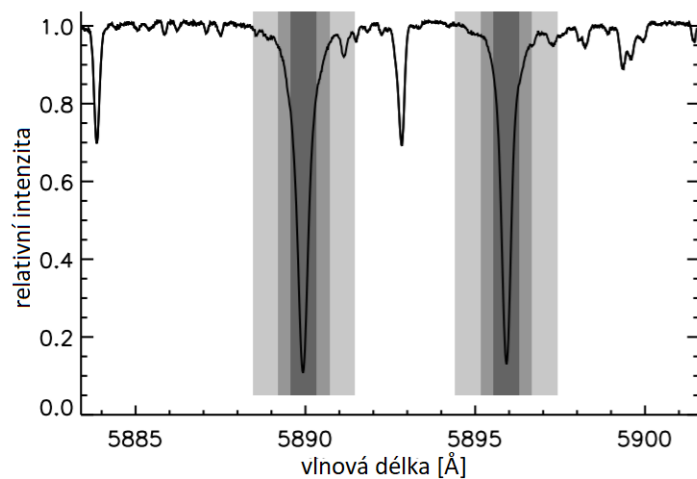
Z těchto pravidel tedy plyne, že nejdříve dochází k zaplnění orbitalů s nižší energií. Energie orbitalu přitom roste se zvyšujícím se hlavním kvantovým číslem n a vedlejším kvantovým číslem l . Pokud nastane případ, kdy součet $n + l$ bude pro dva různé orbitály stejný, zaplní se nejdříve orbital s menším n . Dále v daném systému nemohou existovat současně dvě částice ve stejném kvantovém stavu – s týmiž hodnotami kvantových čísel n, l, m_l, m_s . A aby byl tento systém nejstabilnější, měl nejnižší energii, vznikají elektronové páry v degenerovaných orbitalech (mají stejné n a l , ale rozdílné m_l) až poté, co došlo k zaplnění každého orbitalu jedním elektronem. Všechny nespárované elektrony mají přitom stejný spin [15, 18, 24].

Příklad energetických hladin atomu s více elektrony – sodíku je na Obr. 1.5. Je zde také vyznačený přechod $3p - 3s$, který je zodpovědný za sodíkový dublet.

Tyto dvě čáry na pozicích 588,9950 nm a 589,5924 nm jsou nejdominantnějšími liniemi v emisních spektrech sodíku a jsou využívány při tranzitní metodě pozorování exoplanet (Obr. 1.6) [19]. Sodík se také díky existenci tohoto dobře patrného dubletu stal první chemickou látkou prokázanou spektroskopicky v atmosféře exoplanety. Jednalo se o plynného horkého Jupitera označeného HD209458b (Osiris) [22].



Obr. 1.5: Zjednodušené schéma energetických hladin atomu sodíku. Převzato a upraveno z [20]



Obr. 1.6: Sodíkový dublet v transmisním spektru exoplanety HD209458b [21]

1.2 Emisní spektra

Přechod elektronu z vyšší hladiny na nižší způsobí změnu vnitřní energie atomu. Přebytková energie je vyzářena ve formě elektromagnetického vlnění. Jeho energie

je dána energetickým rozdílem elektronových hladin, mezi kterými k přeskoku došlo a které jsou jednoznačné pro daný prvek vzhledem k odlišnému uspořádání těchto hladin v atomech různých prvků. Elektron pro změnu svého stavu může také energii získat například absorpcí fotonu. Analýza emitovaného záření společně s absorpčními spektry byla zásadní pro vývoj úspěšné teorie atomové struktury [4]. Z měřením vlnových délek můžeme totiž odvodit energetické hladiny (nebo stacionární stavy) atomu, a poskytnout tak experimentální základy pro tuto teorii.

Dále pokud známe charakteristické linie emitované daným atomem, potom nám jejich přítomnost ve spektru ukazuje na přítomnost daného elementu v analyzovaném zdroji. Intenzity spektrálních čar různých atomů ve zdroji nám podávají informace o abundancích těchto elementů. Fyzikální parametry výbojového zdroje, jako je teplota a tlak, ovlivňují tyto intenzity i samotný tvar spektrálních linií, a právě analýzou jejich tvarů je možné dané parametry určit [25].

Intenzita spektrální čáry závisí na atomové populaci počáteční hladiny a také na vnitřní pravděpodobnosti přechodu na konečnou hladinu. Pravděpodobnost přechodu definují Einsteinovy koeficienty A a B . Na Obr. 1.7 jsou znázorněny dvě diskrétní energetické hladiny E_1 , E_2 s populacemi N_1 a N_2 atomů na cm^3 . Frekvence spektrální čáry plynoucí z přechodu mezi těmito dvěma hladinami je dána vztahem (1.2)

$$h\nu_{12} = E_2 - E_1. \quad (1.9)$$

Existují tři radiační procesy, které způsobí přestup elektronu z jedné hladiny na druhou:

1. **Spontánní emise** – Elektron v excitovaném stavu, ve stavu s vyšší energií E_2 , zůstává pouze po krátký čas a poté spontánně přechází na nižší hladinu E_1 za současného vyzáření fotonu $h\nu_{12}$. Pokud uvažíme systém, ve kterém je v čase $t = 0$ excitováno $N_2(0)$ atomů do stavu E_2 , a zanedbáme efekty jako je kolizní depopulace (anglicky *collisional depopulation*), repopulace z vyšších hladin atd., bude se populační hustota hladiny snižovat rychlostí danou vztahem

$$-\frac{dN_2(t)}{dt} = A_{21}N_2, \quad (1.10)$$

kde A_{21} představuje pravděpodobnost daného přechodu (s^{-1}) a nazývá se *Einsteinův koeficient spontánní emise*. Z řešení toho vztahu vidíme, že populace excitovaného stavu se snižuje exponenciálně

$$N_2(t) = N_2(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right), \quad \tau_2 = \frac{1}{A_{21}}, \quad (1.11)$$

kde τ_2 značí *střední dobou života*. Pokud je z dané excitované hladiny k možný přechod j způsoby ztráty energie na více nižších hladin i je nutné použít obecnějšího vyjádření

$$-\frac{dN_2(t)}{dt} = w_{kij}N_k, \quad (1.12)$$

kde w_{kij} představuje rychlostní konstantu přechodu částice mezi stavy a lze ji zapsat vztahem

$$w_{kij} = \sum_j A_{ki}g_{kij} + \sum_q k_q n_q. \quad (1.13)$$

A_{ki} a g_{kij} jsou rychlostní konstanty spontánní emise, k_q je rychlostní konstanta popisující kolize se specií q o hustotě n_q způsobující vyhasínání (např. chemickou reakcí). Pro bezkolizní prostředí lze člen $\sum_q k_q n_q$ zanedbat. Střední doba života je pak dána vztahem

$$\tau = \frac{1}{\sum_j w_{kij}}. \quad (1.14)$$

Pro silné emisní linie se pravděpodobnost přechodu pohybuje v řádu 10^8 s^{-1} a střední doba života je potom $\approx 10^{-8} \text{ s}$ [26, 27].

2. **Absorpce** – Vlivem vnějšího záření o hustotě energie $\rho(\nu_{12})$ může dojít k přechodu elektronu z hladiny E_1 na hladinu E_2 díky absorpci fotonu o energii $h\nu_{12}$. Pravděpodobnost takového přechodu na jednotku času bude dána vztahem

$$P_{12} = \rho(\nu_{12})B_{12}, \quad (1.15)$$

kde B_{12} ($\text{m}^3 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$) značí *Einsteinův koeficient absorpce*. Rychlost, jakou dochází k tomuto vzestupnému přechodu získáme vynásobením pravděpodobnosti P_{12} populací atomů N_1 na hladině 1

$$N_1 P_{12} = N_1 \rho(\nu_{12}) B_{12}. \quad (1.16)$$

3. **Stimulovaná emise** – Atom v excitovaném stavu E_2 může podstoupit stimulovaný přechod do stavu E_1 , pokud je přítomno externí záření o hustotě $\rho(\nu_{12})$. V takovém případě fotony tohoto záření způsobí přechod soustavy do nižšího stavu za současného vyzáření dalšího fotonu, který má stejnou energii, polarizaci a směr jako foton stimulující. Pravděpodobnost daného přechodu je

$$P_{21}^{\text{stim}} = \rho(\nu_{12})B_{21}, \quad (1.17)$$

B_{21} představuje *Einsteinův koeficient stimulované emise*, a rychlost získáme opět vynásobením tohoto vztahu populací atomů N_2 . Stimulovaná emise je jedním z fundamentálních procesů, které vedly k vývoji laseru [4, 25–27].

Celkovou pravděpodobnost přechodu z excitovaného stavu j do stavu i získáme součtem

$$P_{ji} = A_{ji} + \rho(\nu_{ij})B_{ji}. \quad (1.18)$$

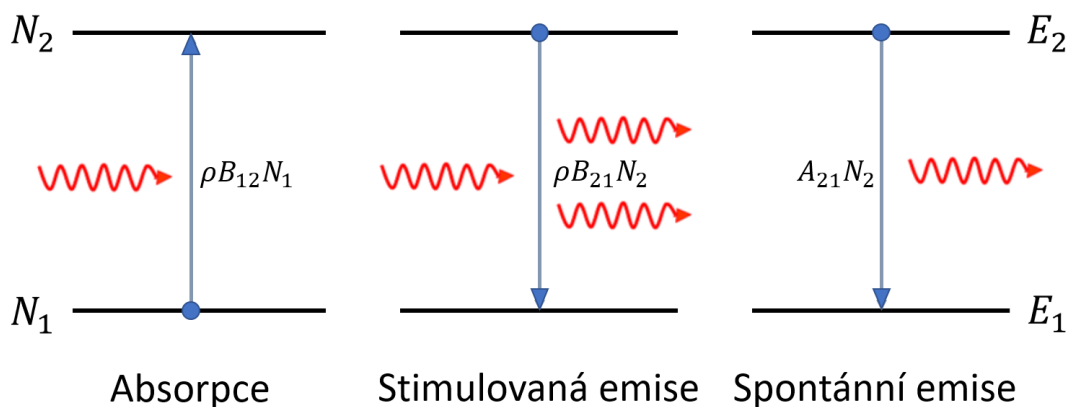
V teplotní rovnováze se N_i a N_j nemění, pokud je dosaženo rovnosti

$$N_i B_{ij} \rho(\nu_{ij}) = N_j [A_{ji} + B_{ji} \rho(\nu_{ij})]. \quad (1.19)$$

Einsteinovy koeficienty jsou vnitřními vlastnostmi atomu a můžou být spočítány, pokud jsou známy vlnové funkce dvou daných stavů. Pokud jsou energetické hladiny E_1 a E_2 degenerované s degeneračními faktory g_1, g_2 , potom mezi Einsteinovými koeficienty platí následující vztahy:

$$\begin{aligned} g_1 B_{12} &= g_2 B_{21} \\ A_{21} &= \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21}, \end{aligned} \quad (1.20)$$

kde $\nu = \nu_{12} = \nu_{21}$ je frekvence spektrální čáry vzniklé přechodem mezi stavy 2 a 1 [18, 25–28].



Obr. 1.7: Emisní a absorpční procesy mezi dvěma energetickými hladinami.

1.2.1 Self-absorpce

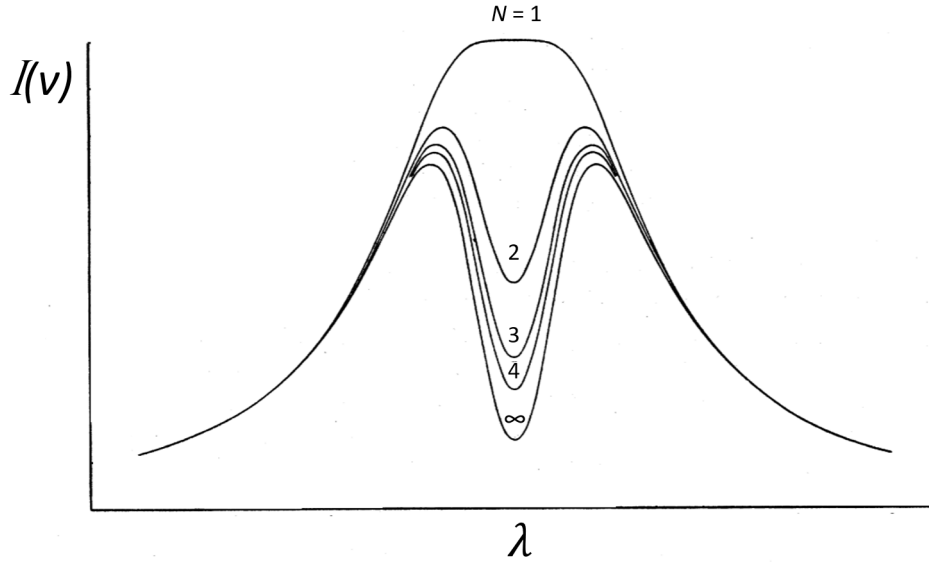
Před tím, než foton opustí prostředí (objekt), ve kterém dochází k emisi záření např. z důvodu ohřevu a ionizace plynného média, může nastat další interakce v tomto médiu a to obzvláště, pokud foton vznikl v centrální oblasti světelného zdroje. Kromě rozptylu, lomu atd. na své dráze může být kupříkladu opětovně absorbován jiným atomem. Pakliže takto excitovaný atom přechází např. vlivem kolizního přenosu energie na nižší energetickou hladinu, dojde k vyzáření fotonu o nižší frekvenci nebo je atom kolizně zcela deexcitován. Oba případy vedou ke ztrátě kvanta energie o původní frekvenci, tedy tzv. *samoabsorpci* či *self-absorpci* (z angl. *self-absorption*) emisních linií. Self-absorpce je typická pro tzv. rezonanční linie, které vznikají přechodem elektronu ze základního stavu do nejnižšího možného excitovaného stavu atomu. Tyto rezonanční linie jsou však zároveň nejsilnějšími čarami ve spektrech atomů a iontů.

Samoabsorpce způsobuje rozšíření profilu emisní čáry a v extrémních případech dochází až ke zploštění píku. Pokud klesne excitační teplota ve vnějších oblastech zdroje, může dojít k poklesu intenzity ve středu čáry, která tím získá „dvouhrbý“ tvar a lze ji díky tomu zaměnit například za dublet [24, 27, 29].

1.3 Rozšíření spektrálních čar

Intenzita a tvar spektrálních čar jsou velmi závislé na okolí atomu, který záření emituje. Energetické hladiny excitovaných stavů v systémech atomů nejsou nekonečně ostré, ale musí být nahrazeny energetickým rozložením díky konečným středním dobám života daných hladin. Heisenbergův princip neurčitosti potom spojuje neurčitost ΔE energie E atomového systému s časovou neurčitostí Δt

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (1.21)$$



Obr. 1.8: Profily self-absorbované linie pro různou distribuci N emitujících a absorbujících atomů, kdy $N = 1$ představuje jednotné rozložení a $N = \infty$ kompletní separaci emitujících a absorbujících atomů. Převzato a upraveno z [29].

Čím má tedy excitovaná hladina kratší dobu života, tím širší bude daná čára a naopak. Linie s takovýmto **přirozeným rozšířením** mají lorentzovský profil [27, 30, 31].

Ideálních podmínek, při kterých by byla čára pouze přirozeně rozšířená, však nejde dosáhnout a na profilu linií se navíc ještě projevují další jevy. Jedním z nich je **Dopplerovo rozšíření**. Toto rozšíření je způsobeno termálním pohybem emitujících atomů, který je příčinou posuvu frekvencí emitovaného záření. Pokud se zdroj emitujícího elektromagnetického záření o frekvenci ν pohybuje rychlostí s směrem od nebo k pozorovateli, ten bude následně detekovat záření s frekvencí

$$\nu_{\text{vzdaluje}} = \left(\frac{1 - \frac{s}{c}}{1 + \frac{s}{c}} \right)^{\frac{1}{2}} \nu \quad \text{nebo} \quad \nu_{\text{přibližuje}} = \left(\frac{1 + \frac{s}{c}}{1 - \frac{s}{c}} \right)^{\frac{1}{2}} \nu, \quad (1.22)$$

kde c značí rychlost světla. Jelikož je pohyb atomů a molekul chaotický, bude stationární detektor zaznamenávat odpovídající rozsah dopplerovsky posunutých frekvencí. Spektrální čára je pak emisní profil vyplývající ze všech výsledných posunů a má tvar Gaussovy křivky s hodnotou FWHM

$$\Delta\lambda = \frac{2\lambda_0}{c} \left(\frac{2kT \ln 2}{m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.23)$$

kde λ_0 představuje centrální vlnovou délku přechodu, k Boltzmannovu konstantu, T rovnovážnou teplotu a m hmotnost atomu [18, 27, 32].

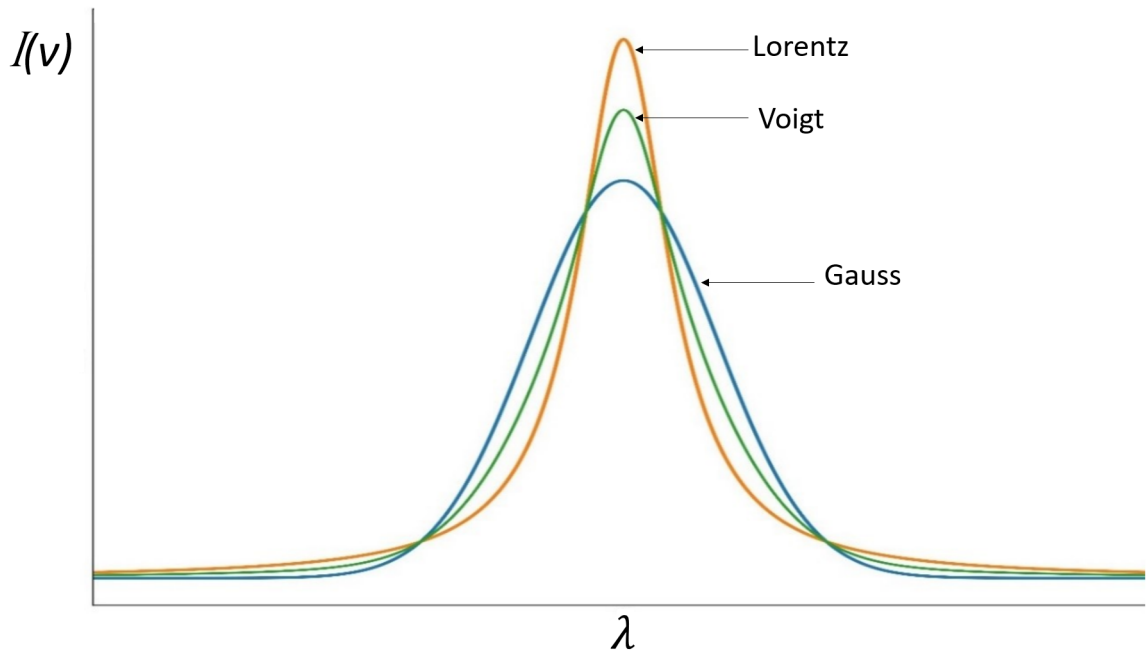
V plazmatu většinou dominuje tlakové rozšíření způsobené interakcí atomů s pohybujícími se nabitými částicemi (elektrony a ionty) pomocí elektrického pole, které samy vytvářejí. Takové rozšíření je nazýváno **Starkovo rozšíření** a profil emisní

čáry může být popsán Lorentzovou funkcí. Jelikož dominuje interakce s elektrony, je možné příspěvek iontů zanedbat a pro rozšíření získáváme vztah

$$\Delta\lambda = \Omega_{\text{FWHM}} \left(\frac{n_e}{10^{16} \text{cm}^{-3}} \right), \quad (1.24)$$

který lze využít k určení elektronové hustoty, jestliže známe šířku čáry $\Delta\lambda$ – FWHM a Starkův parametr Ω_{FWHM} [30, 32].

Obecně dochází k překryvu Dopplerova a Starkova rozšíření, takže výsledná linie bude mít Voigtův profil (viz Obr. 1.9), který vznikne konvolucí daných profilů příslušící těmto dvěma rozšířením. Dopplerovské rozšíření se ukazuje být v případě LIBS meteoritů asi desetkrát menší, než celková FWHM odpovídající Starkovu rozšíření [32].



Obr. 1.9: Ukázka profilů spektrálních čar.

Kapitola 2

Spektroskopie laserem indukovaného průrazu - LIBS

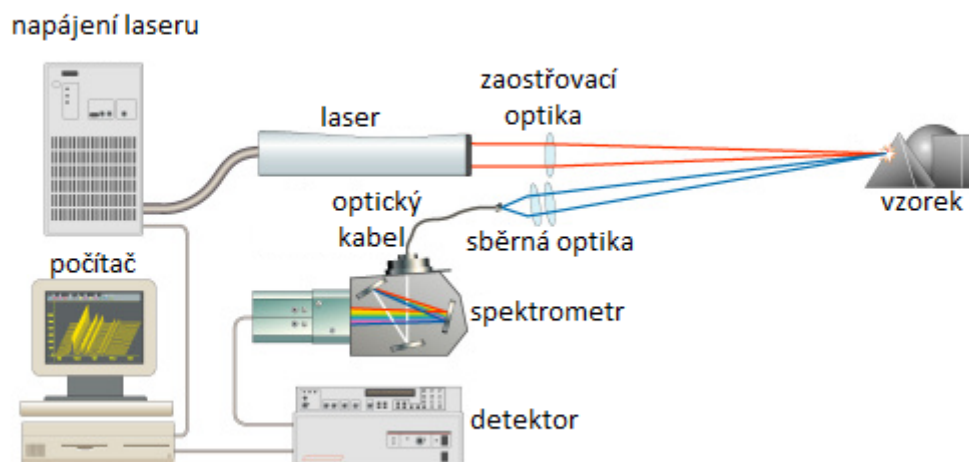
Spektroskopie laserem indukovaného průrazu, zkráceně LIBS (z anglického Laser-Induce Breakdown Spectroscopy) je moderní dynamicky se rozvíjející analytická metoda atomové emisní spektroskopie (AES). Účelem emisní spektroskopie je určení prvkového složení pevných, kapalných, nebo plyných vzorků. AES je schopna poskytnout nejen kvalitativní analýzu (jednoduchou identifikaci chemických prvků ve vzorku), ale i kvantitativní informaci o složení zkoumaného vzorku (detailní určení relativních koncentrací a absolutních hmotností). Zatímco kvalitativní vyhodnocení je závislé pouze na pozici spektrálních čar, pro kvantitativní analýzu je zapotřebí pečlivě vyhodnotit intenzitu těchto čar, která je závislá na koncentraci, ale i na dalších faktorech ovlivňujících měření [33].

Počátky LIBS metody jsou spjaty s vývojem prvního laseru roku 1960 T. H. Maimanem. O čtyři roky později (Runge, Minck a Bryan, 1964) již byly k dispozici první koncepty využití pulzního laseru jakožto zdroje pro spektrální analýzu [35]. První semikvantitativní LIBS analýzu vzorku meteoritu (Pawel) provedli v roce 1970 A. Petrakiev a kol. [36].

Základní kroky atomové emisní spektroskopie jsou [33]:

- atomizace/vypaření části vzorku za účelem produkce volných atomárních částic (neutrálů a iontů)
- excitace atomů
- detekce emitovaného světla
- kalibrace experimentálních intenzit
- určení prvkového složení, koncentrací atd.

V případě LIBS je vaporizace, atomizace a excitace vzorku zajišťována fokusem laserovým paprskem. Schéma základní aparatury pro spektroskopii laserem indukovaného průrazu je znázorněno na Obr. 2.1. Ve většině LIBS systémů je la-



Obr. 2.1: Typické uspořádání aparatury pro LIBS metodu [37].

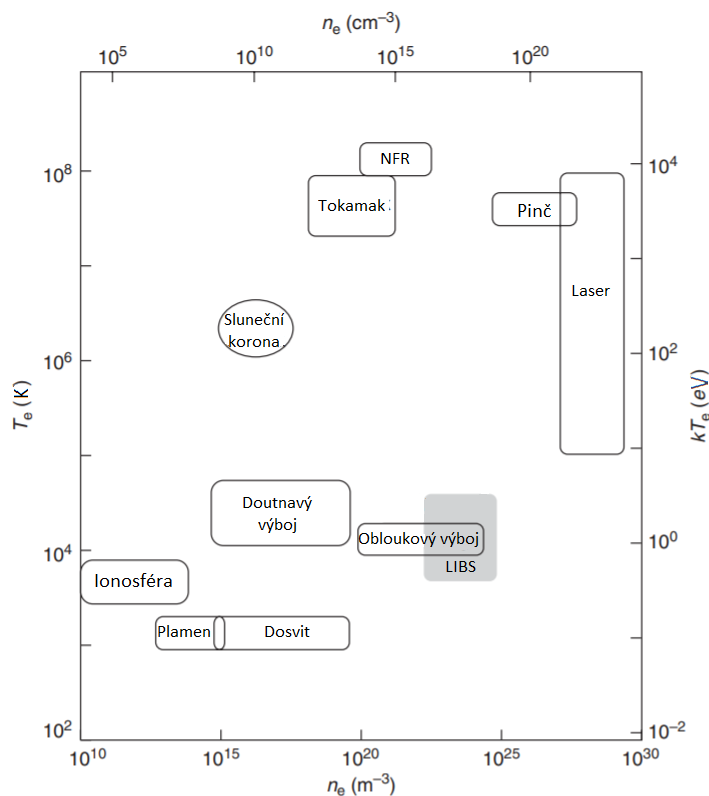
serový paprsek fokusován pomocí jediné čočky nebo zakřivených zrcadel. Systém více čoček je využíván v případě, že je potřeba zaostřit paprsek na délce několika metrů a přitom dosáhnout co největší hustoty výkonu v co nejmenším bodě na vzorku. Emitované záření je snímáno kolimátorem a optickým vláknem přenášeno do optické soustavy spektrometru, která je vybavena disperzním prvkem a štěrbinou, které rozdělí polychromatické záření emitované zdrojem podle vlnových délek. Důležitými vlastnostmi spektrometrů je rozlišení (minimální vlnová vzdálenost, při které lze dva sousední spektrální znaky pozorovat jako dvě samostatné čáry) a šířka spektra, jež lze pozorovat. Výsledné spektrum, které je znázorněním závislosti intenzity záření na vlnové délce, je následně zaznamenáváno detektorem. Emisní spektrum je zaznamenáno pro každé plazma, tedy pro každý výstřel laseru. Většinou je však pro zvýšení přesnosti průměrováno nebo sčítáno několik spekter dohromady [33, 34].

2.1 Laserem indukované plazma

Plazma je lokální soubor atomů, iontů, molekul a volných elektronů, který vykazuje kvazineutralitu a kolektivní chování. Plazma je charakterizováno různými parametry, jako je stupeň ionizace, teplota a elektronová hustota. LIBS plazma je typicky slabě ionizované a Obr. 2.2 znázorňuje jeho porovnání v elektronové teplotě a hustotě s ostatními druhy plazmatu [34, 38].

2.1.1 Základy laserového ablačního procesu

Pojem ablace je ve slovníku Merriam-Webster definován jako „ztráta části tavením nebo odpařováním“. Aby k takové ablaci došlo, je zapotřebí absorpce energie, která



Obr. 2.2: Porovnání parametrů LIBS plazmatu s dalšími druhy plazmatu [39].

může být dodána ve formě elektrických výbojů (např. obloukový výboj, jiskrový výboj atd.) nebo ve formě světla (lasery). Laserová ablace znamená využití energie laserového svazku k odstranění části vzorku tavením, sublimací, ionizací, erozí a/nebo explozí a vede k vytvoření plynného výparu, plazmatu a produkci drobných částic.

V místě fokusace laserového paprsku nastává rapidní ohřev a uvolnění hmoty ve formě elektronů, iontů, atomů, molekul a drobných prachových částic. Porozumění těmto základním mechanismům a interakci laseru s materiálem je zásadní pro efektivní přenos energie z laserového svazku do vzorku a vytvoření plazmatu vhodných vlastností pro optimální výkon LIBS.

Průběh laserové ablace lze rozdělit na tři hlavní fáze: i) disociace vazeb a zažehnutí plazmatu, ii) expanze a chladnutí plazmatu, iii) kondenzace a uvolnění částic. Ke každému z těchto ablačních procesů dochází ve specifickém čase po laserovém pulzu, absorpcí energie svazku elektrony (10^{-15} s) počínaje a kondenzací částic (10^{-3} s) konče [25]. Grafické znázornění těchto procesů společně s mechanismy, ke kterým během nich dochází, představuje Obr. 2.3. Ablační scénáře jsou ovlivněny celou řadou parametrů zahrnujících např. vlastnosti materiálu, laserového svazku, okolního plynu a interakci laseru s plazmatem [34].

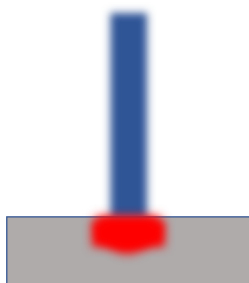
Zažehnutí plazmatu

ns laser ($10^7 - 10^{11} \text{ W/cm}^2$)

- Elektronová excitace a ionizace
- Coulombovská exploze
- Elektron-mřížka ohřev

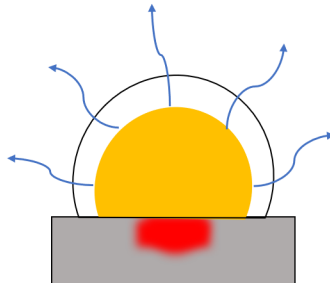
fs laser ($10^{12} - 10^{17} \text{ W/cm}^2$)

- Termální odpařování
- Netermální ablace
- Stínění plazmatem



Expanze a chladnutí plazmatu

- Šíření rázové vlny
- Expanze plazmatu
- Radiační ochlazování plazmatu



Uvolnění a kondenzace částic

- Formování nanočástic
- Uvolnění tekutých kapiček
- Exfoliace pevných částic



Obr. 2.3: Schéma ablačního procesu společně s různými mechanismy, ke kterým v jednotlivých fázích dochází. Převzato a upraveno z [25].

Zažehnutí plazmatu

Mechanismy a vlastnosti plazmatu během procesu zapálení silně závisí na vlastnostech laserového pulzu, jako je plošná hustota výkonu, délka pulzu a vlnová délka.

Minimální plošná hustota výkonu laseru potřebná k vaporizaci materiálu je dána rovnicí

$$I_{\min} = \rho l_v \sqrt{\frac{\kappa}{\Delta t}} \quad (\text{W/cm}^2), \quad (2.1)$$

kde ρ značí hustotu materiálu vzorku ($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-3}$), l_v je měrné skupenské teplo varu ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$), κ představuje koeficient termodifúze vzorku ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) a Δt je délka laserového pulzu (s) [34]. Vaporizací a ionizací materiálu vzniká dobře viditelná tzv. ablační pluma. Její chování a vlastnosti jsou dány experimentálními podmínkami.

Vlnová délka laseru λ má zásadní vliv na rychlost \dot{m} ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) s jakou dochází k ablaci hmoty

$$\dot{m} = 110 \frac{I^{\frac{1}{3}}}{10^{14}} \lambda^{-\frac{4}{3}}. \quad (2.2)$$

I v tomto případě představuje absorbované záření dané ve $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Z tohoto vztahu plyne, že rychlost silně vzroste s kratšími vlnovými délkami [25].

Proces zažehnutí plazmatu zahrnuje mechanismy porušení vazeb, které ovlivňují potřebné množství a formu energie (kinetická, ionizační a excitační) pro atomy a ionty, a stínění plazmatem (*plasma shielding*), které může zvýšit energii dodatečným ohřevem. Tyto procesy lze detailněji popsat pro tři typické délky laserového pulzu v řádech fs, ps, ns následujícím způsobem.

Femtosekundová laserová ablace

V případě použití femtosekundového laseru o plošné hustotě výkonu větší než $10^{13} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ dominují při ionizaci netermální procesy a vazby jsou porušovány převážně coulombovskou explozí (anglicky *coulomb explosion*), kdy elektrony nemají dostatek času na předání termální energie mřížce a uplatňují se zejména mechanismy multifotonové ionizace, které vedou k jejich uvolnění z materiálu. Jestliže nejsou uvolněné elektrony rychle nahrazeny, vzorek se na povrchu v daném místě kladně nabije a ionty jsou z mřížky následně coulombovskými silami vytlačeny pryč. Při ablaci dochází k přímé přeměně pevné fáze v plynnou fázi (resp. plazma). Díky absenci termálních procesů vzniká použitím femtosekundového laseru kráter s jasně definovanými okraji bez roztaveného nebo deponovaného materiálu. Plazma indukované fs laserovým pulzem má obecně kratší dobu života v porovnání s plazmatem, které vzniklo pomocí delších laserových pulzů.

Mechanismy, které při interakci femtosekundového laseru s pevným vzorkem vedou k absorpci energie a vytvoření plazmatu, se liší podle typu materiálu, z kterého je vzorek vytvořen. V případě vodivých vzorků mohou energii svazku přímo absorbovat volné elektrony a následně vytvořit horké elektronové–děrové plazma. Pokud se jedná o polovodič nebo dielektrikum s širokým zakázaným pásem, vzniká elektronové–děrové plazma procesy jako je multifotonová absorpce a ionizace, tunelování a lavinová ionizace.

Pikosekundová laserová ablace

V případě pikosekundového laseru může docházet k tavení jak termálními, tak netermálními procesy v závislosti na intenzitě záření. Elektrony vyražené z povrchu materiálu interagují rovněž s plynným médiem (pufrovacím plynem, angl. buffer gas, kterým je vzduch, dusík, argon atd.) a v případě, že plošná hustota energie laseru přesahuje hodnotu $\sim 100 \text{ J}/\text{cm}^2$ [40], dojde k absorpci jejich energie v časovém horizontu laserového pulsu (ps). Nad povrchem materiálu vzniká plazma ještě před zformováním samotné plumy obsahující materiál terče, čímž dojde k absorpci části energie pulzu ($\sim 10 \%$) a efektu stínění (*plasma shielding*). Nejedná se však o stejný typ stínění, jaký se objevuje u nanosekundových pulzů, kde absorbuje energii plazma tvořené vypařeným materiálem terče.

V porovnání s nanosekundovým pulzem vykazují krátery od pikosekundového laseru menší redepozici hmoty a teplotní a tlakové poškození.

Nanosekundová laserová ablace

V případě nanosekundového pulzu o intenzitě záření menší než $10^8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ dominují při ionizaci termální procesy, energie laseru způsobí tavení a odpařování vzorku. Při vyšších intenzitách budou k ablaci přispívat i netermální procesy. Vzhledem k délce pulzu, je odpařená hmota dále ozařována laserovým paprskem a absorbuje jeho energii, čímž dojde k ionizaci a vytvoření plazmatu. Laserové záření je primárně absorbováno procesem inverzního brzdného záření (*inverse Bremsstrahlung*), který představuje absorpci fotonu volným elektronem při srážce s těžšími částicemi (ionty a atomy). Pokud je intenzita laseru dostatečně vysoká a vlnová délka naopak krátká, může k absorpci přispět i multifotonová ionizace.

Když se plazmová pluma přiblíží kritické hustotě (přibližně v časech $10^{-9} - 10^{-8}$ s od prvotního dopadu pulzu na terč), plazma se stává pro laserové záření neprůhledné a dochází k jeho absorpci případně odrazu povrchem plazmatu. Dojde tedy ke stínění plazmatem a laserový svazek už v podstatě nedosáhne povrchu vzorku. Tento efekt, který je silně závislý na experimentálních podmínkách (okolní prostředí, intenzita laserového záření a vlnová délka) způsobí krátery s roztaveným a deponovaným materiálem kolem, ale zároveň i díky opětovnému ohřátí plazmatu dojde k prodloužení doby trvání plazmatu a jeho rozměrů – protažením směrem k laserovému zdroji. Současně však toto stínění plazmatu zvyšuje intenzitu pozadí, čímž dochází ke snížení citlivosti LIBS měření [25, 41].

Expanze a chladnutí

Po skončení laserového pulzu indukované plazma dále expanduje do okolí, přičemž dochází ke změně jeho teploty a elektronové hustoty. Teplota LIBS plazmatu meteoritů se pro běžné laboratorní lasery, jako je Nd:YAG, pohybuje kolem teplot 7 000 až 8 000 K a hustota dosahuje většinou hodnot v řádech 10^{16} cm^{-3} (viz dále).

Expanze závisí na množství a vlastnostech odabované hmoty, kolik energie je v této hmotě uloženo, velikost spotu laserového svazku a na okolním prostředí. Většina LIBS spekter je zaznamenáváno od stovek nanosekund do několika mikrosekund po laserovém pulzu. Porozumění expanzi plazmatu je klíčové pro optimalizaci LIBS měření [25, 44].

V případě LIBS bez pufrovacího plynu (ve vakuu) se plazma z ablovaného terče rozpíná do okolí adiabaticky a expanze tak může být popsána Eulerovými rovnicemi hydrodynamiky vyjadřující zachování hmotnosti, hybnosti a energie

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\frac{\partial(\rho v)}{\partial x} \\ \frac{\partial(\rho v)}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x} [p + \rho v^2] \\ \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(E + \frac{v^2}{2} \right) \right] &= -\frac{\partial}{\partial x} \left[\rho v \left(E + \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \right) \right] + \alpha_{\text{IB}} I_{\text{laser}} - \epsilon_{\text{rad}}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

kde ρ je hustota vypařené hmoty, ρv hybnost, ρE vnitřní hustota energie, $\frac{\rho v^2}{2}$ hustota kinetické energie a p lokální tlak. Absorpci laserového záření expandujícími výparry skrze inverzní brzděné záření představuje člen $\alpha_{\text{IB}} I_{\text{laser}}$ a ϵ_{rad} značí množství energie ztracené díky emisi brzděného záření. Tato teorie může být použita jak pro ns, tak pro fs laserovou ablací [42, 43].

Velmi často jsou LIBS měření realizována právě v prostředí pufrovacího plynu (vzduch, argon, helium,...) o určitém tlaku. V takovémto případě ablační pluma stlačí okolní médium a vytvoří se rázová vlna, jejíž expanze je popisována Sedovovou teorií. Viditelné plazma je tvořeno atomizovaným a ionizovaným materiálem terče a pufrovacím plynem, který zároveň zpomaluje jeho expanzi do prostoru [25, 43–45].

Uvolnění a formování pevných částic

Poslední fáze ablačního procesu není z hlediska poskytnuté spektrální informace pro LIBS zajímavá. Značná část ablovaného materiálu již netvoří excitované plazma, ale kondenzuje ve formě částic. Ty se formují poté, co teplota plumy klesne pod bod varu materiálu daného vzorku a atomy tak mohou začít kondenzovat a tvořit nanočástice, které neemitují žádné záření. Vysoký tlakový gradient může způsobit prudké uvolnění drobných kapiček natavené hmoty a tepelné namáhání může roztržít vzorek do nepravidelně tvarovaných částic a opět je vymrstit pryč z povrchu, čímž dochází k exfoliaci pevného vzorku [25].

2.1.2 Časový vývoj emisního spektra plazmatu

Jelikož je laserové plazma pulzní zdroj, výsledné emisní spektrum podléhá velmi rychlému časovému vývoji. V počátečních stádiích krátce po ozáření vzorku pulzem laserového světla dochází ke vzniku vysoce ionizovaného plazmatu a emisnímu spektru dominuje kontinuální brzdné a rekombinační záření, které vzniká emisí přebytkové energie v širokém spektru vlnových délek při deceleraci nabitých částic.

V případě fs laserové ablace je možné toto kontinuum pozorovat již do 1 ns od laserovém pulzu a během ~ 80 ns dochází k jeho poklesu o přibližně dva řády. Při ns laserových pulzech se emisní kontinuum objeví již během trvání pulzu a trvá po několik stovek nanosekund. Pokud je spektrum integrováno po celou emisní dobu plazmatu, může toto kontinuální záření velmi závažně narušovat detekci slabších emisních linií prvků obsažených v plazmatu. Z tohoto důvodu jsou LIBS měření prováděna pomocí časově rozlišné detekce, která umožňuje začít spektrum snímat až v době, kdy došlo ke značnému poklesu kontinuálního záření. V čase ~ 10 ns se začínají důsledkem rekombinačních a deexcitačních procesů objevovat iontové emisní čáry. Atomové a molekulární linie je možné ve spektru zaznamenat typicky po ~ 1 mikrosekundě (viz Obr. 2.4) [25, 33, 34].

Rychlost rekombinace pro případ jediného prvku A v plazmatu lze vypočítat z následující diferenciální rovnice:

$$\frac{dn(A)}{dt} = -k_r n_e n(A), \quad (2.4)$$

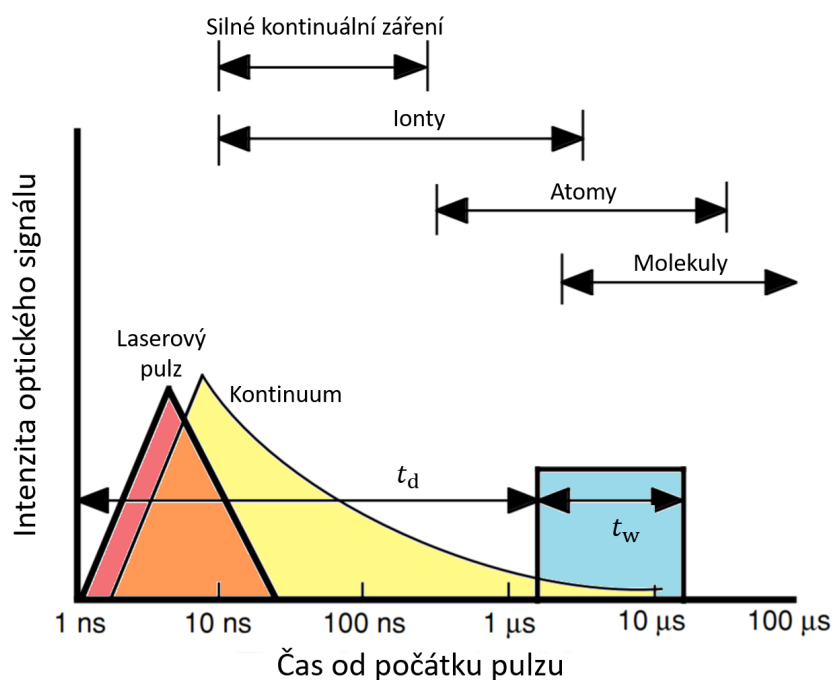
kde k_r [$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$] značí rychlostní konstantu a $n(A)$ [cm^{-3}] a n_e [cm^{-3}] je hustota daného prvku a elektronů v plazmatu. Pokud vezmeme v úvahu pro ilustraci plazma xenonu, jehož veškeré atomy byly v plazmatu na počátku jednou ionizované (ze spektroskopické analýzy vyplývá, že jednou ionizovaný xenon, je v tomto plazmatu skutečně zastoupen v největší míře), lze položit $n(\text{Xe}) = n_e$, čímž získá rychlostní rovnice jednoduché řešení:

$$n_e = \frac{n_e(0)}{1 + n_e(0)k_{rt}}. \quad (2.5)$$

Z našich experimentů je patrné, že v případě námi použité aparatury je k_r pro případ xenonu rovna hodnotě

$$k_r = 8,16 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}. \quad (2.6)$$

Experimenty s xenonem byly nicméně provedeny v souvislosti s jiným výzkumným záměrem, než je zde diskutovaná ablační spektroskopie a budou publikovány v článku „Xe isotopes as a record of early Earth bombardment: experiment and modelling.“ Autoři Saeidfirozeh, Rimmer, Ferus, Kubelík a kol.



Obr. 2.4: Schéma časového vývoje emisního záření plazmatu. Modrý obdélník a t_w značí dobu, po kterou je plazma monitorováno a t_d představuje zpoždění s jakým začne detektor spektrum snímat. Převzato a upraveno z [33]

2.1.3 Teoretické modely plazmatu

Ke správné interpretaci emitujícího záření plazmatem je potřeba znát distribuci nabítených stavů a populace excitačních hladin různých iontů. Tyto informace je možné získat řešením komplexního systému rychlostních rovnic popisující populaci a depopulaci všech hladin procesy jako je ionizace, rekombinace, kolizní excitace a deexcitace atd. Vzhledem k náročnosti takovýchto výpočtů jsou využívány při popisu plazmatu různé aproximace [25].

Koronální model

Koronální aproximace získala původně svůj název díky jejímu použití k popisu podmínek panujících ve sluneční koruně. Základním předpokladem je, že za nízkých elektronových hustot jsou kolizní procesy velmi slabé ve srovnání s procesy radiačními. Důsledkem toho je jediným mechanismem depopulace excitovaných hladin radiační rozpad (spontánní emise) a populace excitovaných stavů jsou zvyšovány jen elektronovou kolizní excitací ze základní hladiny. Tento model tedy zásadně závisí na znalosti atomových účinných průřezů [31, 46, 47].

Model lokální termodynamické rovnováhy

Za vysokých elektronových hustot převažují srážkové procesy nad radiačními, u kterých lze vliv na populace zanedbat. Velmi frekventované srážky udržují hustoty populací v ustáleném stavu podle lokální Boltzmannovy distribuční funkce a ionizační stavy jsou dány Sahovou rovnicí. Tyto podmínky společně představují koncept nazývaný *lokální termodynamická rovnováha* (LTE). Platí Maxwellovo rozdělení elektronů a právě elektronové srážky, které jsou mnohem rychlejší než ty iontové, nastolují tuto rovnováhu. Lokální termodynamická rovnováha se dá také zjednodušeně interpretovat tak, že hmota je v rovnováze, záření nikoliv. [31, 47].

Kolizně-radiační model

Kolizně-radiační modely jsou typicky používány pro střední hodnoty elektronové hustoty a berou v úvahu všechny excitační a deexcitační procesy, které se v plazmatu odehrávají. LTE a koronální model pak představují jakési extrémní podoby tohoto modelu pro vysokou a nízkou elektronovou hustotu [47].

2.2 Přednosti a limitace LIBS metody

Spektroskopie laserem indukovaného průrazu patří bezesporu k nejvšestrannějším metodám prvkové analýzy. Tento široký rozsah všech možných využití, ve kterém ji žádná jiná analytická technika není schopna konkurovat, vychází z jejich dobře známých výhod a předností, které například zahrnují: jednoduchost; schopnost detekce více prvků najednou a to prvků jak s nízkým, tak i vysokým Z ; dobrá citlivost

pro mnoho prvků. Pravděpodobně jednou z největších výhod představuje absence jakýchkoliv preanalytických úprav vzorku jak už v plynném, kapalném, nebo i pevném skupenství. Další předností je minimální destrukce vzorku během analýzy, jelikož množství ablovaného materiálu se pohybuje řádově kolem $\text{ng}-\mu\text{g}$. Díky jednoduché instrumentaci je možná výroba kompaktních mobilních LIBS aparatur a vzhledem k možnosti ablace za atmosferického tlaku, ve vakuu, pod vodou i za extrémních podmínek, jako je vysoká teplota či tlak, pak tato metoda umožňuje analyzovat vzorky in situ v reálném čase.

I přes veškeré přednosti má LIBS metoda řadu omezení a problémů a to především v oblasti kvantitativní analýzy. Velmi často jsou to právě zmiňované výhody, které kvantitativní výsledky zatěžují značnou chybou. Jedním příkladem je absence úprav vzorku před analýzou. Pokud jsou zkoumány nehomogenní vzorky, jako například meteority, a není provedena před analýzou úprava vzorku, která by zajistila homogenizaci složení, je potřeba velké množství laserových výstřelů po ploše vzorku, aby došlo k přibližnému zprůměrování kompozičních rozdílů. Analyzovaný povrch však nemusí odpovídat celkovému složení materiálu. Problémem pro správnou kvantitativní, ale i kvalitativní analýzu představuje samoabsorpce emisních linií. Díky tomuto jevu dochází k poklesu intenzity emisních linií, což může vést ke špatnému určení koncentrace dané specie. V případě silné samoabsorpce, kdy dochází až k rozdvojení linie, lze tak snadno tuto čáru považovat za dvě oddělené a přiřadit je jiným speciím. Na výsledky analýzy může mít také vliv tzv. matriční efekt, kdy na základě specifických vlastností matrice, jako jsou např. různé chemické vazby jednotlivých prvků v matrici, může dojít k nestechiometrické ablaci daného prvku. Koincidence spektrálních linií pro multikomponentní vzorky je dalším negativním faktorem ovlivňující jak kvalitativní, tak kvantitativní LIBS analýzu [48, 49].

Kapitola 3

Bezkalibrační analýza

LIBS technika je, jak již bylo v předešlých částech řečeno, díky svým značným výhodám jednou z předních metod používaných pro rychlou kvalitativní analýzu. V případě kvantitativní analýzy však tato metoda naráží na překážku v podobě matričního efektu. Závislost intenzity emisních linií na matici vede k nutnosti použití kalibračních křivek. V případě vzorku o neznámém složení a matici, jako jsou například právě meteority, však tento požadavek vede k paradoxní potřebě přesné znalosti kompozice studovaného materiálu, aby bylo možné tyto kalibrační křivky vytvořit. Přesto je možné tento matriční efekt obejít, a to za pomoci bezkalibrační analýzy [49].

CF-LIBS metoda (CF = *calibration-free*) je založena na přesném určení elektronové hustoty a teploty laserem indukovaného plazmatu. Tyto parametry mohou být získány měřením intenzit a profilů spektrálních linií emisního spektra. Aby tuto metodu bylo možné použít, je zapotřebí splnění následujících třech podmínek [50]:

1. plazma je po dobu snímání emitovaného záření v lokální termodynamické rovnováze (LTE),
2. složení plazmatu reprezentuje složení zkoumaného vzorku před ablací,
3. plazma je opticky tenké a nedochází k selfabsorpci spektrálních čar.

Splnění podmínky LTE lze ověřit hojně užívaným **McWhirterovým kritériem**

$$n_e > 1,6 \cdot 10^{12} T^{\frac{1}{2}} (\Delta E_{nm})^3, \quad (3.1)$$

kde n_e představuje elektronovou hustotu danou v cm^{-3} , T teplotu v K a ΔE_{nm} rozdíl energetických hladin v eV. Toto kritérium je založeno na předpokladu, že při LTE převažují v plazmatu srážkové procesy nad radiačními a vliv radiačních procesů na populace tak lze zanedbat. Kritérium je snáze splnitelné v počátečních fázích plazmatu, kdy je obecně elektronová hustota vyšší v řádech $\sim 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Je však nutné vzít v úvahu fakt, že toto kritérium bylo odvozeno pro homogenní stacionární plazma. Jeho splnění pro laserem indukované plazma, které je nehomogenní a vyvíjí se v čase, tedy sice představuje nezbytnou podmínku, nikoliv však podmínkou postačující. K tomu, aby bylo možné prohlásit, zda se daný systém nacházel

v lokální termodynamické rovnováze, je zapotřebí splnění dalších dvou podmínek. První z nich postuluje, že relaxační čas plazmatu τ_{rel} (čas potřebný k ustanovení excitační a ionizační rovnováhy) je mnohem kratší, než čas změny termodynamických parametrů – teploty a elektronové hustoty.

$$\frac{T(t + \tau_{\text{rel}}) - T(t)}{T(t)} \ll 1 \quad \frac{n_e(t + \tau_{\text{rel}}) - n_e(t)}{n_e(t)} \ll 1 \quad (3.2)$$

Tato podmínka je snadněji splnitelná v pozdějších fázích plazmatu, kdy již téměř nedochází k expanzi plazmatu. Ze stejného důvodu je i snadnější dosáhnout LTE při vyšších okolních tlacích, jelikož při nízkém tlaku, je vývoj plazmatu rychlejší. Poslední podmínka splnění LTE požaduje, aby difúzní délka atomů a iontů byla menší, než je vzdálenost, na které dojde ke změně teploty a elektronové hustoty, v časovém úseku, které řádově odpovídají relaxačnímu času. Tato podmínka se pro pozici x dá zapsat ve tvaru

$$\frac{T(x) - T(x + \lambda)}{T(x)} \ll 1 \quad \frac{n_e(x) - n_e(x + \lambda)}{n_e(x)} \ll 1, \quad (3.3)$$

kde $\lambda = (D \cdot \tau_{\text{rel}})^{\frac{1}{2}}$ je difúzní délka během relaxačního času τ_{rel} . D značí difúzní koeficient, jehož přesné určení pro LIBS plazma představuje velmi komplexní a náročný úkol [49, 51].

V LTE aproximaci může být integrální intenzita emisní linie přechodu mezi dvěma hladinami E_k a E_i dané atomové specie s vyjádřena jako

$$I_{\lambda}^{ki} = N_s A_{ki} \frac{g_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}}}{Q_s(T)}, \quad (3.4)$$

kde λ je vlnová délka přechodu, N_s hustota počtu částic emitujících atomů pro každou specii, A_{ki} Einsteinův koeficient spontánní emise ze stavu k do stavu i , g_k degenerace hladiny k , k_B Boltzmannova konstanta, T teplota plazmatu a Q_s představuje partiční funkci emitujících specií za dané teploty plazmatu. Při reálných měřeních má vliv na intenzitu linií i experimentální parametr F , který představuje účinnost sběru signálu při dané vlnové délce. Jestliže koncentraci specie s označíme jako C_s , upraví se vztah (3.4) na

$$\overline{I}_{\lambda}^{ki} = F C_s A_{ki} \frac{g_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}}}{Q_s(T)} \quad (3.5)$$

a $\overline{I}_{\lambda}^{ki}$ nyní představuje reálnou naměřenou intenzitu. Parametry A_{ki} , g_k a E_k lze nalézt například v databázi atomárních čar NIST (*National Institute for Standards and Technology*) a F , C_s a T musí být určeno z experimentálních dat [52].

Pomocí logaritmu a následných substitucí může být rovnice (3.5) přepsána ve dvoudimenzionálním prostoru nazývaném *Boltzmannova rovina* do lineárního tvaru

$$y = mx + q_s, \quad (3.6)$$

kde jednotlivé členy zastupují

$$y = \ln \frac{\overline{I_\lambda^{ki}}}{g_k A_{ki}}, \quad x = E_k, \quad m = -\frac{1}{k_B T}, \quad q_s = \ln \frac{C_s F}{Q_s(T)}. \quad (3.7)$$

Tato lineární podoba představující Boltzmannovo vynesení může být použita k určení teploty plazmatu pro danou specii a to tak, že vyneseme do grafu hodnoty x a y a proložíme je následně přímkou. Z parametru m následně snadno získáme teplotu:

$$T = -\frac{1}{k_B m}. \quad (3.8)$$

Boltzmannova rovina může být sestavena zvláště jak pro neutrální atomy, tak pro ionty daných prvků. Člen q_s pak odpovídá zastoupení buď specie S I (neutrál), nebo S II (iont) podle následující závislosti:

$$C_s = \frac{Q_s(T) e^{q_s}}{F}. \quad (3.9)$$

Celkovou abundanci daného prvku v ablačním plazmatu získáme součtem koncentrací neutrální a jednou ionizovaných atomů:

$$C_{\text{celková}} = C_{\text{neutrál}} + C_{\text{ionty}}. \quad (3.10)$$

Faktor F může být určen normalizací součtu koncentrací všech specií:

$$\sum_s C_s = \frac{1}{F} \sum_s Q_s(T) e^{q_s} = 1 \quad (3.11)$$

Pro případ simultánního vynesení neutrální a iontů daného prvku do stejného grafu se souřadnice x a y iontů z (3.7) změní na

$$x = E_j + E_{\text{ion}}, \quad y = \ln \left(\frac{I_{jh}}{A_{jh} g_j} \right) - \ln \left(\frac{2(2\pi m_e)^{\frac{3}{2}} (k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n_e} \right), \quad (3.12)$$

kde E_j značí vyšší energetickou hladinu iontové emisní čáry a E_{ion} je ionizační energie daného prvku. Elektronovou hustotu n_e lze vypočítat pomocí Lorentzova fitu konkrétní vybrané linie a parametru Starkova rozšíření Ω

$$\Omega = \frac{n_e \text{FWHM}}{n_e^* 2} \quad n_e^* = 1 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}, \quad (3.13)$$

kde FWHM značí šířku píku v polovině jeho výšky [49, 50, 52, 53].

Kapitola 4

Meziplanetární hmota

4.1 Meteoroid, meteorit a meteor

Velmi často dochází ke vzájemné záměně slov *meteoroid*, *meteorit* a *meteor*. Každý tento pojem však označuje jiný fenomén a není tedy možné, navzdory všeobecnému přesvědčení, jejich libovolné užívání.

Meteoroid

Termínem *meteoroid* je označováno pevné těleso pohybující se meziplanetárním prostorem, jehož velikost je v rozmezí od 10 μm do 1 m. Tělesa, která jsou již natolik velká, že je lze ze Země teleskopicky pozorovat, nazýváme *asteroidy*. *Mikrometeoridy* představují tělesa o rozměrech 10 μm do 2 mm. Částice menší než 10 μm nesou název *meziplanetární prach* [54]. Tyto velikostní hranice však nemají absolutní platnost a obzvlášť u objektů, jejichž rozměry se blíží okraji tohoto vymezeného intervalu, je velmi těžké rozhodnout, do jaké kategorie spadají.

Meteor

Světelný jev, který doprovází průlet meteoroidu atmosférou se nazývá *meteor*. Díky srážkám s molekulami vzduchu dochází k ohřevu tělesa, což vede až k jeho ablaci (vypařování hmoty) a následné excitaci a ionizaci okolních molekul. Při zpětné re-kombinaci atomů pak dochází k tvorbě světelné stopy [55]. Velmi jasný meteor, který se svou září vyrovná i nejjasnějším hvězdám či dokonce měsíci, se nazývá *bolid* [56]. Nejmenší velikost meteoroidu, při které ještě existuje možnost vzniku meteoru záleží na rychlosti tělesa. Rozměr 0,01 mm lze však brát za hrubý odhad tohoto spodního limitu. Horní velikostní hranice teoreticky neexistuje, největší doposud zaznamenané meteoroidy jako meteory při jejich interakci s atmosférou mají ale rozměry kolem 10 m [57].

Meteorit

Pokud během průletu nedošlo k úplnému odpaření meteoroidu, potom zbylé extra-terestriální těleso, které dosáhlo zemského povrchu, nazýváme *meteorit* [55].

4.2 Meteority

4.2.1 Původ meteoritů

Sluneční soustava vznikla před 4,567 miliardami let z rozsáhlého plynoprachového oblaku. Proces akrece není do současné doby v detailech pochopen, nicméně se předpokládá, že turbulentní a protiběžné proudy vedou ke srážkám prachových částic, následnému formování planetesimálů a planetárních embrií, která již akumulují materiál z okolí působením své vlastní gravitace. V naší sluneční soustavě obíhá kolem centrální hvězdy – Slunce - 8 planet s více než 160 měsíci [58, 59]. Odhaduje se, že v hlavním pásu asteroidů v rozsahu 2 AU až 4 AU se vyskytuje přes 200 asteroidů o rozměrech větších než 100 km a přibližně 700 000 až 1 700 000 asteroidů s průměrem větším než 1 km [60, 61].

Důležitou roli ve výzkumu původu a evoluce sluneční soustavy hrají meteority. Těchto extraterestriálních těles, pocházejících převážně z asteroidů, ale i z Marsu a Měsíce, bylo dodnes nalezeno a posbíráno přes více než 50 000 kusů. Pouze asi 30 z nich je označováno jako meteority s tzv. rodokmenem [63], tzn. je u nich zdokumentován původ ve sluneční soustavě na základě výpočtu dráhy a zároveň existuje jejich vzorek. Jedním z nich je také meteorit Porangaba, na jeho chemické analýze a výpočtech dráhy se podílel také společný tým našeho pracoviště a Hvězdárny ve Valašském Meziříčí [62].

Velký význam meteoritů spočívá v tom, že poskytují informace o procesech, které se odehrávaly, a do jisté míry i stále odehrávají, v naší sluneční soustavě. Konkrétně se jedná o děje, které

1. probíhaly ve sluneční mlhovině, před formováním planet,
2. probíhaly v protoplanetách a jsou obdobné těm, které se podílely na vzniku planet s kovovými jádry, kůrou a pláštěm, jako je třeba Země,
3. jsou následkem kolizní interakce mezi tělesy (např. rázové a fragmentační procesy)
4. jsou způsobeny interakcí s kosmickým zářením.

Tělesa vzniklá akrecí původní hmoty protoplanetárního disku, která neprošla fází silného ohřevu a tavení, jsou označovány jako nediferencovaná a jedná se o mateřská tělesa chondritů, jež jsou nejstaršími a chemicky nejprimitivnějšími meteority. Meteority, které svou strukturou ukazují na celkové přetavení, rekrystalizaci a následnou diferenciaci původní akretované hmoty, nazýváme achondrity [64–66].

4.2.2 Klasifikace meteoritů

Klasifikace meteoritů je systém, který je navržený k přiřazování podobných meteoritů do různých tříd, klanů apod., a který se neustále vyvíjí společně s nově objevenými typy meteoritů a s novými teoriemi o jejich vzájemných vztazích. Spojitost mezi primitivními (chondrity) a diferencovanými (achondrity) meteority s jejich mateřskými tělesy hraje také velmi významnou roli při studiu meteoritů. Každá chondritická skupina je například často vykládána tak, že představuje materiál z jediného mateřského tělesa. Rozdíly ve vlastnostech mezi chondritickými skupinami pak přináší informaci o různých typech primitivní hmoty, která byla k dispozici při planetární akreci. Pro klasifikaci meteoritů se používá celá řada charakteristik jakou jsou například jejich mineralogické a petrologické vlastnosti, celkové chemické složení a isotopová kompozice kyslíku. Existují však i takové meteority, u kterých tato klasifikace selhává a není možné je přiřadit k žádným dosud existujícím skupinám.

Dnešní klasifikační schéma má své počátky v 60. letech 19. století u G. Rose, který klasifikoval tehdejší sbírku meteoritů Berlínského univerzitního muzea a jako první provedl rozdělení na chondrity a ne-chondrity. Ve stejné době také studoval meteority, tentokrát ale z Britského muzea, geolog Nevil S. Maskelyne a ten meteority rozdělil na železné (siderity), kameno-železné (siderolity) a kamenné (aerolity). První klasifikace na základě chemického složení byla provedena Farringtonem v roce 1907. Dnešní klasifikační schéma je z velké části založeno na systému, který vytvořil roku 1920 na základě předešlých rozdělení G. T. Prior a představil v něm poprvé termíny jako je například mesosiderit a lodranit [58,68].

Meteority lze například rozdělit do tří širokých kategorií na základě toho, zda jsou složeny převážně z hornin – **kamenné meteority**, kovů – **železné meteority**, nebo jsou kombinací těchto materiálů – **kameno-železné meteority**. Podle takového třídění kamenné meteority tvoří 94 % všech známých meteoritů, železné 5 % a kameno-železné pouze 1 %. Tato klasifikace však nebere v úvahu původ meteoritů a nepodává tak žádnou informaci o procesech jejich formování [69,70].

Po uvážení jejich původu a evoluce se nabízí smysluplnější dělení na **chondrity** (nediferencované meteority) a **achondrity** (diferencované meteority). Chondrity jsou typické obsahem malých kulovitých částic, kterým se říká chondrule. Není však pravidlem, že každý chondrit musí tyto kulovité inkluze obsahovat. Lépe je tedy chondrity definovat jako meteority, které mají slunci podobné složení (bez uvažování těkavých prvků) a pochází z asteroidů, případně i komet, u nichž nedošlo k celkovému tavení diferenciaci hmoty. Achondrity jsou magmatické horniny (taveniny, částečné taveniny, zbytky tavenin) nebo brekcie fragmentů magmatických hornin z diferencovaných asteroidů a planetárních těles (Mars, Měsíc). Existuje ještě třetí skupina – **primitivní achondrity**, která představuje jakýsi mezi stupeň přeměny mezi chondrity a achondrity. Jejich textura odpovídá spíše achondritům, avšak jejich chemické složení má blíže k chondritům [58,70].

Meteority jsou dále děleny na základě primárních a sekundárních klasifikačních parametrů. Mezi primární patří celkové prvkové složení a celkové složení izotopů kyslíku, celkové abundance uhlíku a dusíku a jejich izotopů, anomálie stabilních izotopů a stav oxidace. Sekundární parametry jsou změny v mineralogii způsobené

tepelnou metamorfózou, či vodní alterací [58, 67].

Chondrity

Chondrity patří mezi nejprimitivnější solární materiál, které je možné v studovat v laboratořích. Jsou složeny ze čtyř hlavních komponent: chondruli, Fe-Ni kovů, refraktorních inkluzí bohatých na vápník a hliník (CAIs) a améboidních olivínových agregátů (AOA). Prostor mezi jednotlivými komponentami je vyplněn jemnozrnným matričním materiálem. Jedná se o směs minerálů, především silikátů, z nichž jsou nejvíce zastoupeny olivín a pyroxen, s velikostí cca 50-100 nm. Dále se může jednat například o oxidy, sulfidy a uhličitany.

Na základě primárních vlastností se rozdělují chondrity do tříd, klanů, skupin a podskupin (viz Obr. 4.2). Klan je poměrně novým termínem v klasifikaci chondritů a meteority příslušící stejnému klanu mají chemické, mineralogické a izotopové podobnosti. Navíc se také předpokládá, že vznikly ve stejné lokální oblasti sluneční mlhoviny. Skupina je nezákladnější a zároveň nejvýznamnější jednotka používaná v meteoritické taxonomii a měla by v případě chondritů představovat meteority, které pocházejí ze stejného mateřského tělesa. Existují celkem tři třídy chondritů, které se dále dělí ještě do 15 skupin [58, 67, 70].

Uhlíkaté (C) chondrity zahrnují celkem 8 skupin (CI, CM, CO, CV, CK, CR, CH, CB), kde písmeno C je od slova *carbonaceous* – uhlíkatý a druhé písmeno pochází od významného meteoritu dané skupiny. Často to bývá první nalezený zástupce. Skupina CI chondritů je tak například pojmenována podle meteoritu Ivuna, který spadl v roce 1938 v Tanzanii [67].

Třída **obyčejných (O)** chondritů, která původně získala svůj název díky tomu, že se jednalo o nejčastější meteority, obsahuje 3 skupiny (H, L, LL). Tato písmena odkazují na celkový obsah železa a jeho množství v oxidované a redukované formě, kdy H značí vysoký celkový obsah železa, L nízký obsah železa a LL chondrity mají jak nízký celkový obsah železa, tak i poměr čistého železa ku železu v oxidovaném stavu [58, 67].

Enstatické (E), chondrity které vznikaly za vysoce redukčních podmínek, tvoří 2 skupiny (EH, EL). Obsahují hlavně na železo chudý enstatit $Mg_2Si_2O_6$ (~70–80 hm%). EH chondrity jsou redukovanější a mají vyšší obsah Si (2–3 hm%) v Fe-Ni kovech. EL jsou méně redukované a podíl Si v Fe-Ni kovech je menší než 1,0 hm% [58, 71].

Dále existují ještě dvě skupiny R a K, které nejsou zařazeny do žádné chondritické třídy.

Podle sekundárních charakteristik, jako je například homogenita olivínového složení, struktura nízcévapenatého pyroxenu, obsah vody atd., je chondritům přiřazeno číslo od 1 do 6 (Obr. 4.1), podle toho k jakému petrologickému typu patří. Typ 3.0 představuje nejméně dotčený materiál, 3.1 až 6 značí zvyšující se stupeň tepelné metamorfózy a typy od 2 do 1 reprezentují narůstající stupeň vodní alterace. Chondritům jsou také rozřazovány podle toho, do jaké míry byly vystaveny

nárazovému tlaku. Jsou jim přidělovány hodnoty v rozsahu S1 (tlak < 5 GPa) až S6 (tlak až do 90 GPa) na základě petrografických vlastností silikátových minerálů – olivínu, pyroxenu a plagioklasu. Dalším ukazatelem působení vysokého tlaku na chondrity je přítomnost vysokotlakých minerálů, jako je granát a wadsleyit (vysokotlaká forma olivínu) [58, 67].

Chd./Typ	Zvýšení stupně vodní alterace ←			Zvýšení stupně tepelného metamorfizmu →		
	1	2	3	4	5	6
CI						
CM						
CR						
CH						
CB						
CV						
CO						
CK						
H						
L						
LL						
EH						
EL						
R						
K						

Obr. 4.1: Přehled petrologických typů pro jednotlivé skupiny chondritů (*Chd.*). Převzato a upraveno z [58].

Primitivní achondrity

Tyto meteority ztratily svou chondritickou strukturu během raných fází tavení a magmatických procesů na tvořících se planetesimálách, jejich složení však stále zůstává chondritům velmi podobné. Přidání třídy primitivních achondritů do klasifikačního systému meteoritů je jedním z nejvýznamnějších vývoje posledních let.

Primitivní achondrity se dělí do 7 skupin. Nejpočetnější skupinou jsou *ureility* – olivín-pyroxenové horniny s intersticiálním uhlíkem ve formě grafitu a mikrodiamantů smíšené s kovy a sulfidy. Přítomnost mikrodiamantů, které vznikly z grafitu díky působení vysokého tlaku, naznačuje bohatou impaktní historii mateřských těles.

Další skupinou jsou na olivín bohaté (79–95 %) *brachinity*, které se vyznačují přibližně stejnou velikostí všech minerálních zrn. Jestli jsou brachinity pozůstatky různých stupňů částečného tavení, nebo se jedná o oxidovaný a rekrystalizovaný chondritický materiál, či jsou to snad magmatické kumuláty, zůstává dodnes neobjasněno [58, 67].

Skupiny *akapulkoitů* a *lodranitů* mají podobné chemické vlastnosti, především pak isotopové zastoupení kyslík, a tvoří tak společný klan (Aca-Lod). Rozdíl lze nalézt ve velikosti zrn, kdy akapulkoity jsou jemnozrné (150–230 μm) a lodranity hrubozrné (540–700 μm). Dále také se liší v teplotě, při které docházelo k jejich formování. Akapulkoity vznikaly během částečného tavení při nižších teplotách (~ 950 °C), zatímco lodranity jsou pozůstatky vyšších teplot (~ 1250 °C) [58].

Další společný klan (Win-IAB-IIICD) tvoří *winonaity* a silikátové inkluze v *IAB* a *IIICD železných meteoritech*. Ve winonaitech, jejichž minerální složení spadá mezi E a H chondrity, je možné pozorovat Fe, Ni a FeS žilnaté struktury, které pravděpodobně indikují první částečné tavení primární chondritické hmoty. Silikátové inkluze v *IAB* a *IIICD* mají podobné minerální složení jako winonaity. *IAB* silikáty dokonce vykazují podobné zastoupení izotopů kyslíku, což vede k předpokladu, že obě skupiny náleží stejnému mateřskému tělesu. Není ale jasné, zda toto tvrzení platí i pro *IIICD* [58, 67, 72].

Achondrity

Meteority, jejichž mateřská tělesa prošla celkovým přetavením, rekrystalizací a diferenciací prvotní akretované chondritické hmoty, nazýváme achondrity. K nejpravděpodobnějším mechanismům, které vedly k ohřevu těles patří rozpady krátce žijících radionuklidů, jako je například ²⁶Al, vzájemné impakty mezi tělesy a akreční procesy. Roztavená hmota se následně začala separovat na základě rozdílných hustot jednotlivých složek. Těžký materiál, jako Fe-Ni, tedy začal klesat ke středu tělesa a naopak lehčí složky, jako silikátové minerály, byly vynášeny směrem k okraji tělesa [73].

Achondrity zahrnují železné, kameno-železné a kamenné meteority, které pocházejí z diferencovaných asteroidů, Marsu a Měsíci. Historicky byl však termín achondrit používán pouze pro kamenné meteority a železné a kameno-železné byly brány za samostatné skupiny. Většina železných meteoritů jsou ale fragmenty jádra diferencovaných asteroidů a kameno-železné představují hmotu, která se utvořila na hranici pláště a jádra tělesa. Z tohoto důvodu jsou v tomto klasifikačním schématu považovány za achondrity [58].

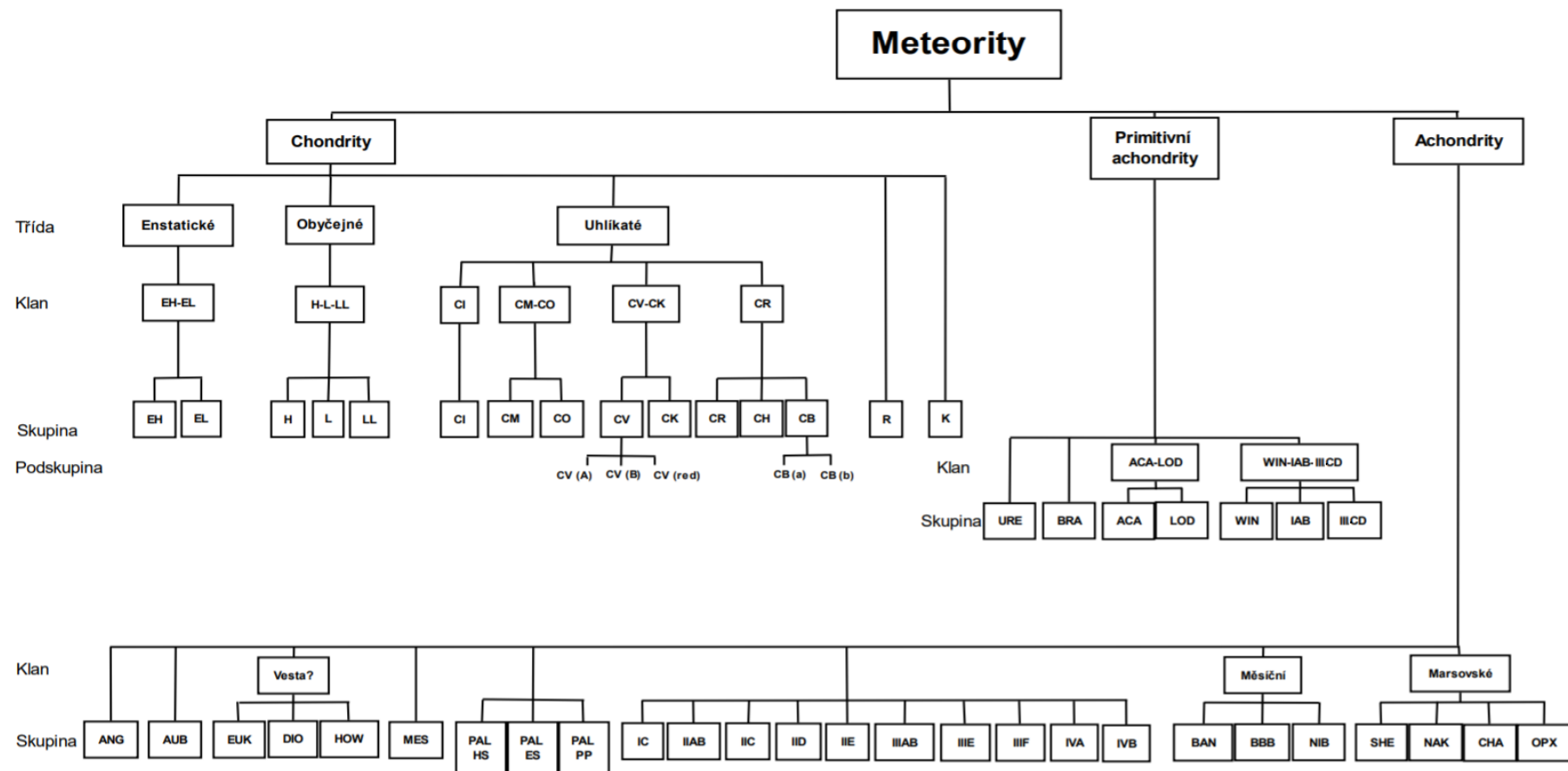
Achondrity lze rozdělit podle svého původu na **asteroidální** a **planetární**. Mezi asteroidální achondrity patří *angrity*, které se vyznačují neobvyklou mineralogií sestávající se z pyroxenu bohatého na Ca, Ti a Al, olivínu bohaté na Ca anortického plagioklasu s příměsí chromitu, troilitu, Fe-Ni ad.. Dále jsou to velmi redukované achondrity – *aubrity*, které jsou díky podobnosti chemického složení s E chondrity často označovány jako enstatické achondrity. Mezi asteroidální achondrity také patří HED klan, který je tvořen *howardity*, *eukrity* a *diogenity*. Na základě podobností

mineralogického složení HED klanu a povrchové mineralogie asteroidu 4 Vesta, je velmi pravděpodobné, že právě tato planetka je jejich mateřským tělesem. Další jsou *mesosiderity* a *pallasity*, které společně tvoří kategorii kameno-železných meteoritů. Mesosiderity jsou složené z přibližně stejného množství silikátů a Fe-Ni a pallasity jsou převážně tvořeny olivínem (35–85 obj%) a Fe-Ni. Pallasity se ještě dělí na 4 další skupiny (hlavní skupinu, pallasity Eagle station, pyroxenové pallasity a nezařazené pallasity) na základě rozdílného složení a mineralogii silikátů, složení kovů a na izotopové kompozici kyslíku. Jako poslední spadají do asteroidálních achondritů skupiny železných meteoritů, které jsou složeny převážně Fe-Ni kovu (5–6 % Ni). Na základě chemického složení dnes existuje 14 skupin železných meteoritů, u kterých se předpokládá, že pocházejí ze stejného mateřského tělesa. K jejich označení je používána kombinace římských číslic a písmen. Tyto skupiny jsou: IAB, IC, IIAB, IIC, IID, IIE, IIF, IIG, IIIAB, IIICD, IIIE, IIIF, IVA a IVB, z čehož IAB a IIICD jsou v námi použitém klasifikačním schématu řazeny k primitivním achondritům. Více jak 15 % nalezených železných meteoritů však nespadá do žádné z těchto 14 chemických skupin a jsou klasifikovány jako nezařazené [58, 67, 72].

Mezi planetární achondrity patří meteority pocházející z povrchu Měsíce – *lunární* a z povrchu Marsu – *marťanské*. Na Zemi se s největší pravděpodobností dostaly díky impaktu tělesa na povrch Měsíce, či Marsu. Při dopadu došlo k vymrštění povrchového materiálu do meziplanetárního prostoru následnou kolizí se Zemskou dráhou. Marťanské meteority jsou dále děleny a to do čtyř skupin. Lunární meteority jsou klasifikovány do tří skupin na základě obsahu FeO, Al₂O₃ a nekompatibilních prvků jako je např. Th [58, 67, 74].

Falls a finds meteority

Meteority, které byly nalezeny na základě pozorování jejich pádu, se nazývají *falls* (z anglického slova fall - padat). Jedním takovým příkladem je bolid Čeljabinsk, který byl pozorován 15. února 2013 a jehož úlomky byly následně nalezeny poblíž sibiřského města Čeljabinsk, po kterém byl i pojmenován. Obrovský význam těchto *falls* meteoritů pro jakoukoliv analýzu spočívá v tom, že je známa jeho přesná doba pobytu v zemském prostředí. Kyslíková atmosféra může totiž částečně měnit jeho chemické složení a přírodní živly, jimž je vystaven, pak mohou způsobit jeho zvětvování. Většina meteoritů však spadá do skupiny *finds* (z anglického slova find - najít) a není možné k nim jednoznačně přiřadit žádné pozorované pády [67].



Obr. 4.2: Klasifikace meteoritů. Seznam zkratk: URE – Ureility, BRA – Brachinity, ACA – Akapulkoity, LOD – Lodranity, WIN – Winonaity, ANG – Angrity, AUB – Aubrity, EUK – Eukrity, DIO – Diogenity, MES – Mesosiderity, PAL – Pallasity (HS – hlavní skupiny, ES – Egel Station, PP – pyroxenové), BAN – Brekciové anortozity, BBB – Bazalty a brekciové bazalty, NIB – Noritické impaktem tavené brekcie, SHE – Shergottity, NAK – Nakhility, CHA – Chassignity, OPX – Ortoproxenity. Převzato a upraveno z [58].

4.3 Spektroskopie meteoru

Předešlá kapitola byla věnována meziplanetární hmotě, která dosáhla zemského povrchu – meteoritům. Vstup meteoroidu do zemské atmosféry však ve většině případů končí kompletní ablací tělesa ještě vysoko nad povrchem. Těleso meteoroidu podléhá ablací ve výškách mezi 120 - 80 km, větší tělesa sestoupí až do 20 km nad povrch, za postupné decelace až k limitní rychlosti mezi 2 - 4 km·s⁻¹, kdy již ablace neprobíhá [75]. Pokud se podaří spektrografickou kamerou zaznamenat emisní spektrum meteoru, které vzniká při průletu tělesa, jedná se pak o jediný doklad jeho chemického složení. Hloubková analýza těchto spekter hraje tedy velký význam pro základní kvalitativní a kvantitativní prvkovou analýzu a charakterizaci meteoroidů a jejich mateřských těles – asteroidů a komet.

Jako první se o pozorování spekter meteorů pokusil profesor A. S. Herschel, který v roce 1861 vyvinul speciální binokulární spektroskop s hranolem. Následně s jeho pomocí pozoroval na sedmnáct spekter meteorů. Mimo jiné také pracoval na identifikace komet, jakožto zdrojů meteorických rojů [76].

První fotografický záznam emisního spektra meteoru byl proveden zcela náhodně v roce 1897 britským astronomem E. C. Pickeringem na jeho misi v Peru. V roce 1907 se ruský astronom S. N. Blažko zabýval detailním rozborem spekter několika meteorů, které se mu podařilo zachytit na fotografickou desku, a byl tak první, kdo provedl systematictější spektrální analýzu [77]. Do roku 1930 však bylo na světě pořízeno pouhých osm fotografií spekter meteoru a kromě Blažka tato spektra podrobněji nikdo nestudoval. Tuto situaci změnil kanadský astronom P. M. Millman, který se začal na observatoři Harvardovy univerzity studiu spekter meteorů detailně věnovat. Založil jednoduchý klasifikační systém – *World List of Meteor Spectra* a do roku 1931 sám přispěl ke kolekci spekter 15 novými záznamy [78].

4.3.1 Průlet meteoroidu atmosférou Země

Střet tělesa meziplanetární hmoty se Zemí je téměř vždy způsoben zkřížením dráhy tělesa s dráhou Země při rychlostech v rozsahu 11,2 km·s⁻¹ do 72,8 km·s⁻¹. Dolní limit představuje situaci, kdy je rychlost vstupu dána pouze gravitačním působením Země (úniková rychlost), horní hranice představuje součet parabolické a oběžné rychlosti Země v periheliu (42,5 km·s⁻¹ a 30,3 km·s⁻¹ [57]). Nejpravděpodobnější rychlost meteorů se pohybuje kolem ~ 50 km·s⁻¹ [79].

V závislosti převážně na hmotnosti meteoroidu a částečně také na jeho rychlosti mohou při průletu atmosférou nastat čtyři různé meteorické jevy, k nimž dochází v důsledku přeměny kinetické energie dopadajícího meteoroidu na jiné formy energie. Podél dráhy tělesa dochází ke vzniku iontů a volných elektronů, které jsou produkovány srážkami povrchového materiálu meteoroidu s atomy a molekulami atmosféry. Tyto čtyři meteorické jevy zahrnují [57, 81]:

Meteorické prachové částice

Pokud je velikost extraterestriálního tělesa menší než setiny milimetru, dochází velmi brzo ke zpomalení jeho pohybu na několik kilometrů za sekundu, čímž nedosáhne dostatečně vysoké teploty, aby začalo docházet k vypařování. Meteoroid s rychlostí $15 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ dosáhne maximální teploty výše než 90 km a následně jeho teplota začne klesat. Jelikož nebylo dosaženo podmínek ablace, není možné pozorovat žádný světelný jev a prachová částice se pomalu snese atmosférou až k zemskému povrchu. Naopak kondenzací materiálu ablovaného z větších těles dochází k formování prachových částí, která např. způsobují jevy nočních svítících oblak.

Typické meteory

„Typické“ meteory, které je možné zahlédnout pouhým okem jsou způsobeny meteoroidy o přibližných velikostech v rozmezí 0,05 mm až 20 cm. Se zvyšující se hustotou okolní atmosféry dochází během průletu tělesa velmi rychle k jeho ohřátí. Meteoroidy do velikosti 0,5 mm se prohřejí celé. U větších těles dochází k ohřevu pouze slabé horní vrstvy ($\sim 10^{-1}$ mm). V momentě dosažení teploty kolem 2 200 K, což nastává většinou ve výškách 80–90 km, začne povrchový materiál meteoroidu sublimovat a okolí tělesa se vyplní excitovanými atomy a ionty těchto horkých par. Při jejich deexcitaci a rekombinaci vzniká emisní spektrum, které lze zachytit např. kamerami či teleskopy. Více než 90 % meteorického záření pochází právě od atomů vypařeného materiálu prolétávajícího tělesa, přičemž největší část pochází od kovů, obzvláště pak železa. Během této ablační fáze meteoroid pomalu ztrácí svou rychlost a po uražení vzdálenosti několika kilometrů až desítek kilometrů ztratí meteoroid veškerou svou hmotnost a dojde k zániku meteoru.

Firebally, bolidy, pády meteoritů

Pokud uvažujeme rychlost meteoroidu kolem výše zmíněných $15 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, potom aby došlo k jevům jako je fireball (ohnivá koule) a bolid, musí být těleso větší než ~ 20 cm. V takovém případě nestihne v průběhu letu dojít k úplnému odpaření tělesa, než jeho rychlost klesne na kritický limit $3 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, kdy už není možné udržet povrch nad teplotou 2 200 K. Tenká natavená vrstva na povrchu meteoroidu díky postupnému ochlazení ztuhne a vytvoří se pevná krusta, která je typická pro meteority. V takovém případě dochází k terminaci meteoru kvůli malé rychlosti zbytku meteoroidu. Zbylá hmota poté dál zpomaluje a padá směrem k povrchu Země během tzv. *temného letu*, který typicky trvá několik minut, oproti světelné části průletu trvající v řádu sekund. Během průletu se z původní kinetické energie meteoroidu přemění asi 5–10 % ve světelné záření [80].

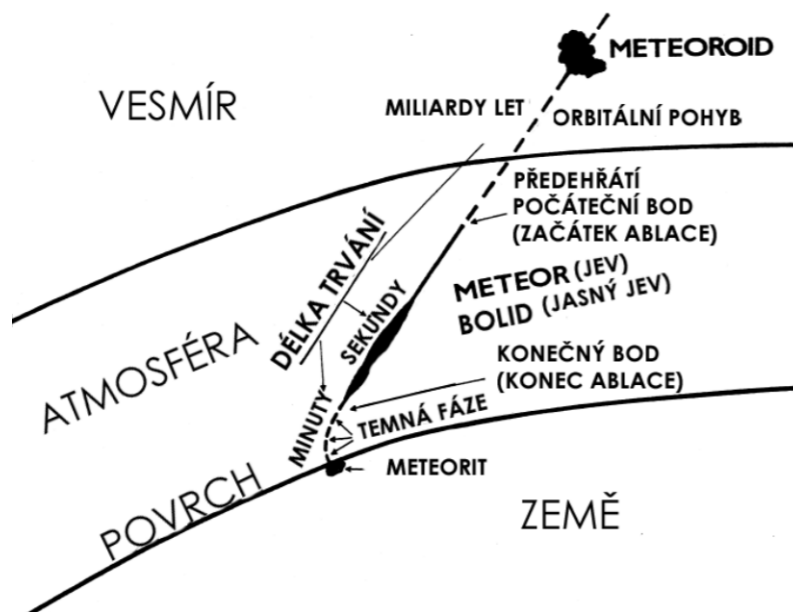
Explozivní impakty

Poslední typ interakce meteoroidu se zemskou atmosférou je velmi vzácným fenoménem díky malé pravděpodobnosti střetu Země s velkým tělesem. Pokud má těleso

rozměry větší než několik metrů a je dostatečně pevné na to, aby nedošlo k jeho fragmentaci, jeho decelerace je velmi malá. Těleso tak dopadne na povrch Země nadzvukovou rychlostí alespoň několika kilometrů za sekundu. V takovémto případě pak světelný jev doprovází meteoroid během celého letu až do chvíle dopadu na povrch, kde se vytvoří explozivní kráter.

4.3.2 Průběh interakce se zemskou atmosférou

Rozlišujeme čtyři režimy průletu meteoroidu atmosférou: předeřtání, ablace, temný let a dopad.



Obr. 4.3: Schématické znázornění průběhu letu meteoroidu atmosférou. Převzato a upraveno z [57]

Předeřtání

Proces předeřtání trvá pouhé vteřiny až desetiny vteřiny a začíná již ve vysokých (300–100 km) a řídkých vrstvách atmosféry. Rapidní nárůst teploty je způsoben třením o molekuly okolního vzduchu. Během této fáze také může začít drobení (anglicky *spallation*) tělesa a to v momentě, kdy povrchové napětí dosáhne pevnosti materiálu. Pro homogenní kamenná tělesa o přibližné velikosti 1 cm je této podmínky dosaženo kolem 900 K [57].

Ablace

Pod pojmem ablace jsou míněny všechny procesy vedoucí ke ztrátě hmotnosti jako například vypařování, odprašování, fragmentace atd. [82]. Začíná odprašováním a fragmentací na nižších teplotách a končí po roztavení a vaporizaci tělesa a jeho fragmentů.

Fragmentace tělesa probíhá ve dvou rozdílných fázích. První představuje oddělení slabě stmelěných částí a dochází k ní již pro obyčejné chondrity při tlacích 0,04–0,12 MPa. Ve 2/3 případů je tato fáze pro meteoroid katastrofickou a ztratí při ní alespoň 40 % své hmoty. Druhá fáze koresponduje s tlaky u OC 0,9–5 MPa a je způsobena vnitřní necelistvostí tělesa, jako jsou makroskopické praskliny [83]. Chelyabinský bolid však ukázal, že při intenzivním rozpadu těles může důležitou roli sehrát i proces penetrace stlačeného vzduchu do pórů a prasklin [84]. Když začne docházet k vypařování, pohybuje se teplota kolem 2 500 K. Poté, co je této teploty dosaženo, k dalšímu nárůstu již téměř nedochází, jelikož většina kinetické energie je spotřebována pro samotný ablační proces [57]. Rozmezí výšek ve kterých k ablaci dochází je závislé převážně na rychlosti tělesa, ale také na jeho původu a složení (materiál z komet je ablován dříve, ve větších výškách, než hmota pocházející z asteroidu). Obecně se však dá říct, že k depozici ablovaného materiálu dochází převážně ve výškách 120–20 km [75].

Temný let

Pokud těleso neztratilo během ablační fáze veškerou svou hmotu a ještě vysoko na povrchem zpomalí na tolik ($\sim 3 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$), že už nemá dostatek kinetické energie k vypařování ani k ohřevu, jeho další pohyb není doprovázen žádným světelným jevem a nastává fáze temného letu (anglicky *dark flight*). Během této fáze dochází k exponenciálnímu poklesu teploty a natavená povrchová hmota začne tuhnout a utvoří se tenká pevná krusta. Rychlost tělesa klesá s kvadrátem hustoty vzduchu a dochází ke změně vertikální trajektorie na volný pád. Místo dopadu zbylé hmoty tělesa – meteoritu je značně ovlivněno proudícími masami vzduchu, které ovlivňují jeho trajektorii během temného letu. Při znalosti povětrnostních podmínek je však možné trajektorii během této fáze dopočítat s přesností až 1 km pro tělesa o hmotnosti 1 kg. Největší problém pro výpočet však představuje neznalost přesného tvaru tělesa, čímž není možné přesně určit aerodynamický vztlak [57].

Impakt

Dopadové rychlosti se pohybují od 10 do 100 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pro tělesa o konečné hmotě 10 g až 10 kg. V místě dopadu se utvoří malý kráter, který svými rozměry příliš nepřekračuje velikost samotného tělesa. Ani pro meteority o hmotnostech několika stovek kilogramů nepodává tvar kráteru žádnou informaci o původním pohybu meteoroidu před vstupem do atmosféry, ukazuje však převažující směr větru během temné fáze letu. Pokud se jedná o velké těleso, které nemá temnou fázi letu a je ablováno po celou dobu průletu až k zemskému povrchu, vznikne při jeho dopadu mnohem větší impaktní kráter, který je způsoben náhlým explozivním uvolněním obrovské kinetické energie [57]. V současné době je na Zemi vzhledem k procesům eroze známo pouhých 188 impaktních kráterů, které mají šířku větší než jeden kilometr. Na Marsu je však takovýchto kráterů více než 300 000 [85].

4.3.3 Další jevy spojené s meteory

Zjasnění meteoru

Pro vysoké rychlosti je typické náhlé zvýšení jasu meteoru při průletu tělesa atmosférou. Příčinou těchto záblesků je většinou náhlá a velká fragmentace nebo rychlé změny fyzikálních podmínek, které zapříčiní nárůst vypařování, excitace a ionizace. Velmi často se při těchto záblescích zbarví meteor do zelena díky zesílení emisních atomárních spekter kovů. Zjasnění meteoru v jeho koncovém bodě může být způsobeno reálným explozivním konečným rozpadem prolétávajícího meteoroidu do malých fragmentů [57, 81, 86].

Meteor wake

Záření, které obklopuje prolétávající těleso se nazývá anglickým termínem *head radiation*, který se dá volně přeložit jako čelní radiace. Světlo emitované za tělesem podél jeho dráhy bývá označováno jako *meteor wake* či *meteor afterglow*. Typické délky tohoto meteorického fenoménu se pohybují od stovek metrů po několik kilometrů, průměr kanálu je jen několik metrů a doba trvání obvykle v řádech desetin vteřiny. V některých případech, převážně pak u rychlých meteorů, může tento jev trvat i několik desítek vteřin díky rekombinaci volných elektronů s ionty a zakázanému zelenému (557 nm) přechodu atomů kyslíku. Ze spektrálních pozorování vychází, že meteor wakes vykazují emisní linie stejných prvků, jaké jsou pozorovány u čelní radiace, ovšem na nižších excitačních energiích [57, 81, 86].

Meteorická stopa

Záření emitované za tělesem, které je viditelné až po dobu několika minut a hodin se nazývá meteorická stopa. Podstatná část stopy vzniká zářením oxidů železa díky katalytické rekombinaci atomů kyslíku s ozonovými atomy okolního prostředí [57, 81].

4.3.4 Spektra meteorů

Světlo meteoru je kombinací emisních linií atomů pocházejících ze samotného meteoroidu a molekulárních pásů z kolizně excitovaných atmosferických molekul N_2 . Základní princip astronomických spektrografů, které se používají k zaznamenávání spekter meteorů, zůstává již po více než 100 let téměř nezměněn. Do dnešního dne obsahuje tento spektrograf disperzní prvek (dnes spíše holografickou mřížku než hranol), který způsobuje refrakci různých barev pod různými úhly a dělí tak bílé světlo na spektrum. A dále se také stále skládá z kamery sbírající rozložené barevné složky. Spektrum je následně zachyceno na originální fotografii sestupujícího tělesa, jak lze vidět na Obr. 4.4 [57, 81, 87]

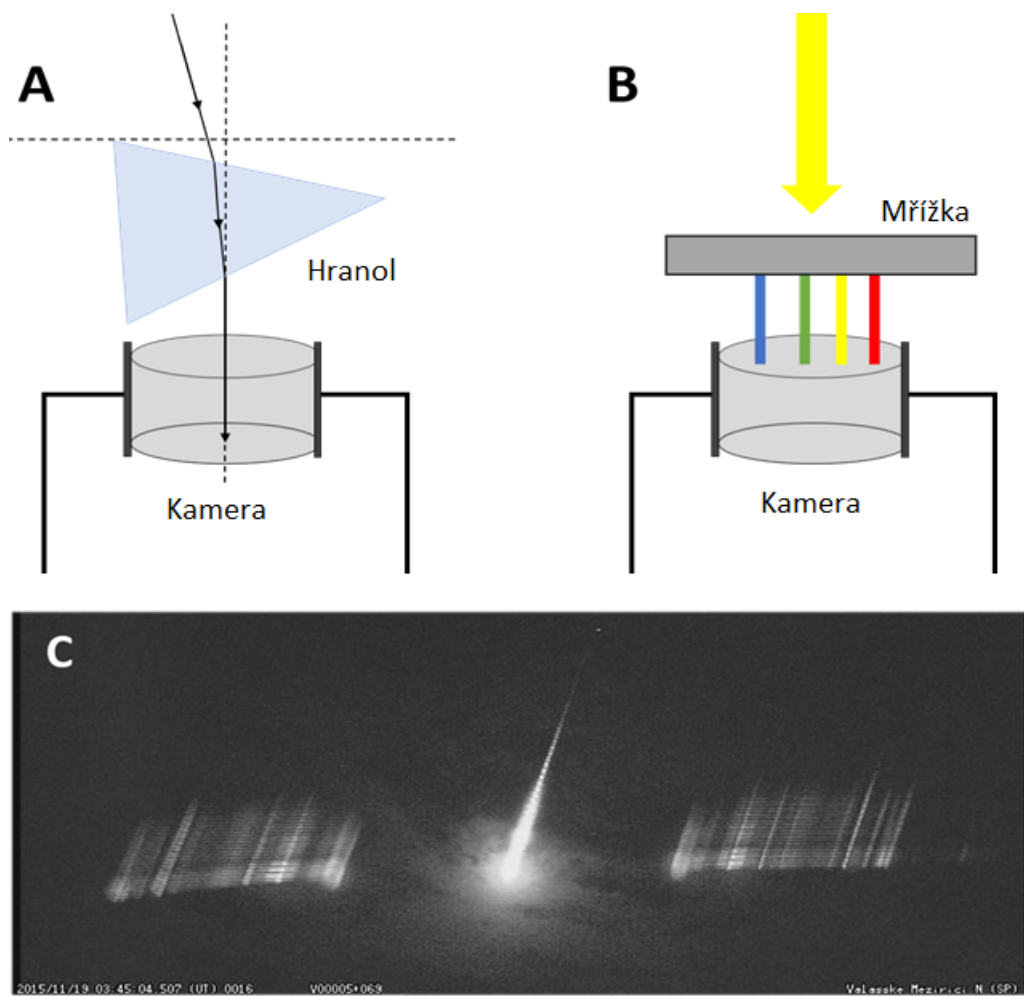
Jednoduchý klasifikační systém spekter meteorů představil P. M. Millman (1963), který rozdělil meteory do čtyř skupin na základě jejich nejjasnějších čar:

1. Typ Y – H a K čáry Ca II (3968 a 3934 Å),
2. Typ X – Na I nebo Mg I linie,
3. Typ Z – Fe I nebo Cr I,
4. Typ W – žádné z výše uvedených.

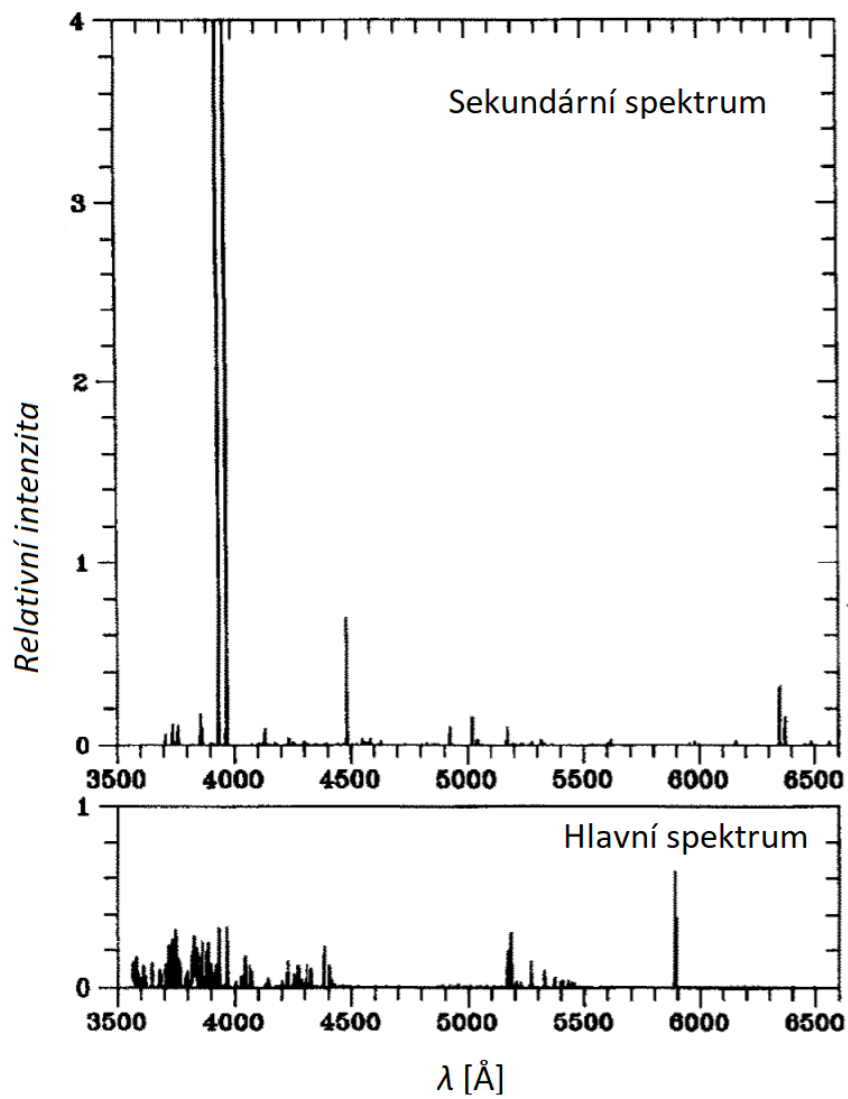
Většina meteorů ($\sim 90\%$) patří k typu Y nebo X, přičemž typ Y představuje vyšší excitaci a převládá u rychlých meteorů. Typ X je naopak typický pro střední až pomalé meteory. Typ Z představuje meteory s jiným chemickým složením a W zahrnuje neobvyklá a často slabá spektra špatné kvality [57].

Spektra meteorů se také dají klasifikovat na základě intenzit emisních linií Na I, Mg I a Fe I na železné, Na-free, Na-rich a mainstream („hlavní proud“). Mainstreamové meteory se ještě dělí na čtyři podskupiny: normální, Na-poor, Na-enhanced a Fe-poor [88].

Spektra meteorů (spektra čelní radiace) se skládají ze dvou různých složek o různých teplotách. Komponenta s nižší teplotou, která se obvykle pohybuje v rozmezí 3 500–5 000 K a nezávisí na rychlosti meteoroidu, se nazývá *hlavním spektrem*. Mezi typické linie hlavního spektra patří čáry neutrálů Na, Mg, Fe, Ca, Cr a ionizovaného Ca. Druhá část spektra o vyšší teplotě $\sim 10\,000$ K, která je opět nezávislá na rychlosti tělesa, je označována jako *sekundární spektrum* a skládá se pouze z několika málo čar, přičemž nejjasnější z nich patří jednou ionizovanému Ca, Mg, Si, neutrálním O, N a N₂ molekulám. Sekundární spektrum bývá na rozdíl od hlavního spektra opticky tenké. Pro všechny rychlosti v meteoru dominuje plyn o nižší teplotě formující hlavní spektrum. Se zvyšující se rychlostí však téměř exponenciálně narůstá i podíl vysokoteplotního plynu zodpovědného za sekundární spektrum. Poměr intenzit hlavního a sekundárního spektra je pak klíčovým faktorem k rozlišení spekter meteorů různých rychlostí, ale stejného chemického složení. Eminentní zdroj záření o střední teplotě mezi 5000 a 10 000 K je ve spektrech meteorů stále předmětem diskuzí [57, 89, 90].



Obr. 4.4: Znázornění Millmanova spektrografu (panel A) s hranolem jakožto disperzním prvkem. Schéma moderního astronomického spektrografu s holografickou mřížkou (panel B). Fotografie letícího meteoroidu společně s jeho zaznamenaným spektrem (panel C).



Obr. 4.5: Hlavní a sekundární spektrum Orionidy EN 231068 [89].

Část II

Experimentální část

Kapitola 5

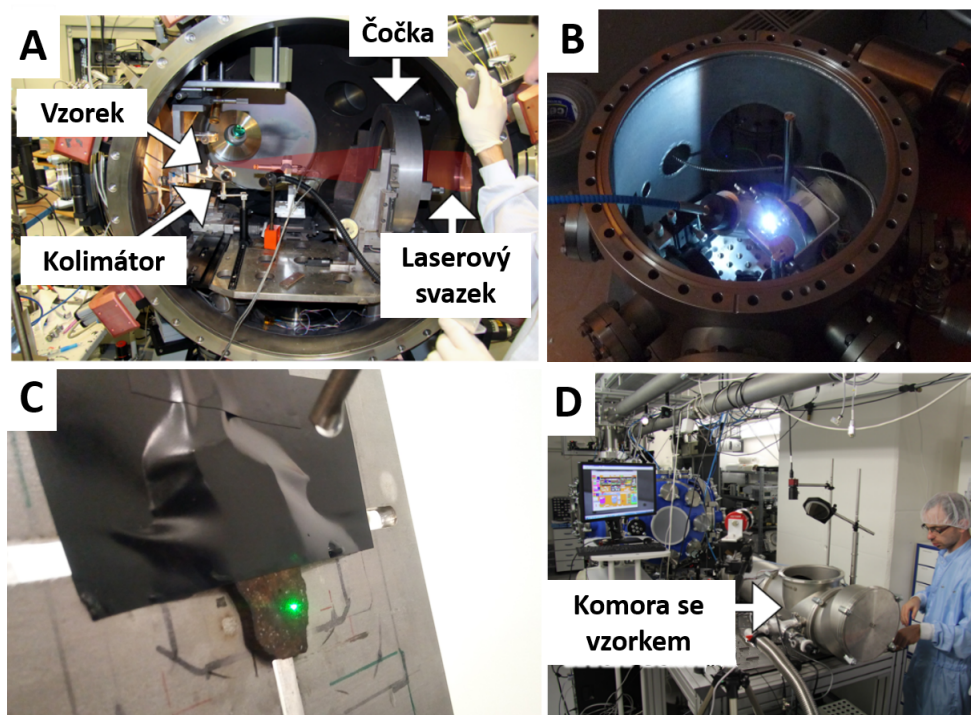
Experimentální uspořádání a instrumentace

Pro ablační experimenty, které by prováděny v laboratořích Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR a výzkumného centra PALS Ústavu fyziky plazmatu AV ČR, byly použity čtyři různé lasery: ArF excimerový laser, Nd:YAG laser, Ti:SAF a terawattový jodový laser Asterix. Experimentální uspořádání aparatury ukazuje na Obr. 5.1. Laserový svazek byl fokusován pomocí čoček na vzorky různých meteoritů. Seznam použitých meteoritů společně s údajem, které z laserů byly na vzorek použity, lze najít v Tab. 5.1. V případě experimentů s ArF laserem, Nd:YAG laserem a Ti:SAF laserem bylo nutné vzorky připevnit na pohyblivý terč. Tato potřeba nestatické fixace vzorku během ablace plyne z vysoké nehomogenity meteoritů. V případě jodového laseru Asterix je možno vytvořit ablační spot o větších průměrech, a tím odpařit signifikantně větší povrchovou oblast daného vzorku, což je srovnatelné ablaci během průletu meteoroidu atmosférou, kdy také dochází k odpařování velké části povrchu. Získané spektrum, vzhledem k tomu, že dochází k ablaci značné části matrice, také více reprezentuje celkové složení meteoritu. Ablační uspořádání bylo umístěno ve vakuové interakční komoře vybavené kolimátorem přímo spojeným s vysoce rozlišeným Echelle spektrografem (ESA 4000, LLA Instruments GmbH, Německo). Nízce rozlišená spektra byla simultánně měřena astronomickým spektrografem, který je běžně používán pro přímá spektroskopická pozorování meteorů.

V rámci výzkumu interakce meteoritů s různými typy laserů byly vzorky také ozařovány v laboratoři výzkumného centra HiLASE Fyzikálního ústavu AV ČR. Zde byl použit laserový systém Bivoj a vzorky tentokrát nebyly umístěny ve vakuové komoře, ale pouze upevněny na pevném terči v interakční místnosti.



Obr. 5.1: Schéma uspořádána laboratorní LIBS aparatury.



Obr. 5.2: Fotografie ablačních uspořádání pro čtyři různé lasery: panel A – jodový laser Asterix (PALS); panel B – Nd:YAG laser (UFCH JH); panel C – laser Bivoj (HiLASE); panel D – Ti:SAF laser (PALS).

Jméno	Zkratka	Skupina	ArF	Nd:YAG	Ti:SAF	PALS	HiLASE
Dhofar 1709	Dho 1709	Obyčejný chondrit	✓	✓	✓	✓	✓
Dhofar 1764	Dho 1764	Uhlíkatý chondrit	✓	✓	✓	×	×
Jiddat al Harasis 804	JaH 804	Eukrit	✓	×	✓	×	×
Jiddat al Harasis 815	JaH 815	Uhlíkatý chondrit	✓	✓	✓	✓	✓
Northwest Africa 3118	NWA 3118	Uhlíkatý chondrit	✓	✓	✓	✓	×
Northwest Africa 8212	NWA 8212	Obyčejný chondrit	✓	✓	✓	✓	✓
Northwest Africa 8214	NWA 8214	Uhlíkatý chondrit	✓	✓	✓	✓	×
Ramlat as Sahmah 445	RaS 445	Obyčejný chondrit	✓	✓	✓	✓	✓
Sayh al Uhaymir 567	SaU 567	Obyčejný chondrit	✓	✓	✓	✓	✓
Sayh al Uhaymir 571	SaU 571	Obyčejný chondrit	✓	✓	✓	✓	×
Dhofar 1763	Dho 1763	Uhlíkatý chondrit	×	✓	✓	✓	×
Dhofar 1994	Dho 1994	Uhlíkatý chondrit	×	✓	✓	✓	×
Jiddat al Harasis 267	JaH 267	Mesosiderit	×	✓	✓	✓	×
Jiddat al Harasis 809	JaH 809	Achondrit	✓	✓	✓	✓	✓
Northwest Africa 869	NWA 869	Obyčejný chondrit	✓	✓	✓	×	✓
Northwest Africa 4561	NWA 4561	Enstatický chondrit	×	✓	✓	✓	✓
Northwest Africa 11273	NWA 11273	Měsíční (feldspathic breccia)	×	✓	✓	✓	✓
Košice	-	Obyčejný chondrit	×	✓	×	✓	×
Seymchan	-	Pallasit	×	×	×	✓	×
Porangaba	-	Obyčejný chondrit	✓	×	×	×	×

Tab. 5.1: Přehled vzorků meteoritů společně s údaji o tom, jakými lasery byly dané vzorky ablovány.

5.1 ArF excimerový laser

Argon fluoridový laser se řadí se svou vlnovou délkou 193 nm mezi ultrafialové lasery. Námi použitý laser generuje ~ 10 ns pulzy s energií ~ 200 mJ. Opakovací frekvence laseru byla v případě experimentů nastavena na 1 Hz. Vzorek meteoritu byl připevněn na rotační terči s nízkou rychlostí otáček. Echelle spektrograf byl nastavený spustit sběr dat po 1 μ s od laserového pulzu po dobu 2 μ s.

5.2 Nd:YAG laser

V současnosti patří Nd:YAG lasery k nejběžnějším diodou čerpaným pevnolátkovým laserům. Při ablaci vzorků meteoritů byly parametry laseru následující: vlnová délka 1064 nm, délka pulzu ~ 6 ns, opakovací frekvence 10 Hz a energie ~ 500 mJ. Vzorky byly opět upevňovány na rotační terč, v tomto případě, však byla otáčková rychlost podstatně vyšší, než v případě excimerového laseru. Zpoždění Echelle spektrografu bylo 1 μ s po pulzu a doba snímání spekter byla 3 μ s. Během jednoho měření bylo zaznamenáno 100 spekter pro 100 laserových výstřelů, která byla následně zprůměrována.

5.3 Ti:Safírový laser

Pevnolátkový Ti:Safírový laser (Ti:SAF/Ti:AL₂O₃ laser) je jedním z laditelných laserových systému, které jsou běžně používány pro vědecký výzkum. Díky Ti⁺³ iontům je tento laser schopen generovat ultrakrátké pulzy v rozmezí od 650 nm do 1 100 nm. Pro účely našich měření byla vlnová délka nastavena na 810 nm, délka pulzu na 50 fs, opakovací frekvence na 1 kHz a energie na ~ 1 mJ. Vzorky byly připevněny na podložce s lineárním posuvem. Echelle spektrograf snímal od 50 ns po výstřelu po dobu 19 μ s. Pro jedno měření bylo zaznamenáno a zprůměrováno 1 000 spekter.

5.4 Terawattový jodový laser Asterix

Jodový laserový systém, který je jádrem výzkumného centra PALS (*Prague Asterix Laser System*), je schopný generovat pulzy (350 ps, 1 315 nm) o energii až ~ 600 J. Vzhledem k nutnosti chlazení systému po každém výstřelu je možné střílet jednou za 30 minut. Vzorky byly umísťovány do různých vzdáleností mimo ohnisko fokusační čočky, čímž bylo možné dosahovat velikostí ablačních spotů od 1 mm až do 1 cm. Zpoždění Echelle spektrografu bylo opět nastaveno na 1 μ s po pulzu s délkou snímání 3 μ s.

5.5 Laser Bivoj

Pulzní diodou čerpaný pevnolátkový laser Bivoj s vlnovou délkou 1030 nm je schopný dosáhnout energie až 100 J v 10 ns trvajícím pulzu. Pro interakční experimenty byla však energie nastavena na ~ 5 J a fokusována do spotu o čtvercovém profilu s délkou hrany 3,1 mm. Byly prováděny dvě varianty měření. V prvním případě byly vzorky meteoritů ostřelovány na vzduchu. Do jednoho místa se střelilo desetkrát. V druhém případě byly povrchy vzorků pod konstantním proudem vody, díky čemuž docházelo při výstřelu ke vzniku vysokých tlaků (1–5 GPa). Vzhledem ke křehkosti vzorků byl při této variantě prováděn vždy jenom jeden výstřel. V případě těchto experimentů nebyla zaznamenávána žádná ablační spektra, a to z důvodu problematičnosti transferu spektrografu z našeho pracoviště na pracoviště HiLASE do Břežan.

5.6 Astronomický spektrograf

Pro účely studie byla použita kamera PointGrey Grasshoper3 GS3-U3-32s4M-C o vysoké kvantové účinnosti (QE = 76 %, 525 nm) s CMOS Sony Pregius čipem od rozlišení 2048×1536 px. Jako difrakční prvek sloužila mřížka (1000 čar/nm), která umožňuje rozlišení 0,48 nm/px. Zaznamenaná spektrální intenzita byla kalibrována pomocí standardních zdrojů – deuteriové lampy a wolframového zdroje, a spekter Venuše. Tento observační spektrograf byl triggerován laserovým systémem a snímal vždy po dobu 1 s.

5.7 Echelle spektrograf

Na rozdíl od astronomického spektrografu, systém echelle (z franc. výrazu échelle pro žebřík, plynoucí z charakteristického zobrazení spektra v nad sebou uspořádaných řádcích) využívá dvou disperzních prvků vzájemně otočených o 90° - hranolu a mřížky. Nejdříve světlo projde hranolem, který paprsek disperguje vertikálně. Takto rozložené světlo dopadá na mřížku, čímž se vytvoří jemná disperze v horizontálním směru spektra. Tento druhý disperzní prvek je nutný k dosažení požadovaného vysokého rozlišení [91].

V této práci byly použity dva různé echelle spektrometry. Starší přístroj ESA 4000 Echelle (LLA Instruments GmbH, Německo) vybavený ICCD kamerou, který umožňuje simultánní měření spekter v celé UV - VIS oblasti 200–780 nm s efektivním rozlišením v rozmezí od 0,005 nm (v UV oblasti ~ 200 nm) do 0,019 nm (ve VIS 780 nm) a dále pro poslední měření z léta 2020 také spektrometr Butterfly vybavený ICCD kamerou Andor (rozlišení pro UV oblast 192–433 nm je 13–31 pm, pro VIS oblast 425–750 nm je 21–37 pm). Výhodou je, že jsme byli zároveň schopni porovnat kvalitu obou přístrojů během jednoho měření.

5.8 SEM/EDX

K vizualizaci ablačních spotů byl využit elektronový mikroskop (SEM) JEOL JSM-6380 LV nacházející se na Národní technické univerzitě v Athénách. Tento systém je také vybavený energeticky disperzním rentgenovým detektorem (EDX) od Oxford Instruments, s jehož pomocí byla provedena analýza chemického složení a mineralogie meteoritů. Všechna měření byla provedena za vysokého vakua s velikostí elektronového svazku $\sim 1 \mu\text{m}$ a urychlujícím napětím 20 kV. Proud svazku byl nastaven na 1–2 nA.

5.9 3D profilometr

Pro detailnější průzkum profilů a objemů ablačních spotů byl použit VR-5000 mikroskopický profilometr (KEYENCE Int.). Tento přístroj skenováním povrchu vzorku pomocí strukturovaných světelných svazků a pomocí deformací těchto světelných pruhů a triangulaci detekovaných stínů poskytuje veškeré informace o hloubce, velikosti a tvaru měřeného reliéfu.

Kapitola 6

Výsledky a diskuze

6.1 Laboratorní simulace plazmatu meteoru pomocí laserů

Laboratorní studium zaměřené plazmatu meteoru se potýká, stejně jako každá experimentální práce, se základním problémem: jak dosáhnout experimentálních podmínek, které co nejvíce odpovídají skutečnosti. Na první pohled patrnou odlišností této metody od reálného systému je rozdíl v mechanismech vzniku plazmatu u reálných meteorů a tohoto druhu laboratorních simulací. Zatímco u reálného meteoru dochází k ablaci a tvorbě plazmatu díky srážkám s molekulami vzduchu a obrovskému tření při vysokých rychlostech od výše zmíněných $11,2 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, při laserové ablaci je pochází energie z vysoké hustoty koherentních fotonů dopadajících na vzorek během krátkého pulzu laseru (ns–fs) zaostřeného na velmi malou plochu, což následně zapříčiní tavení materiálu a vznik plazmatu tak, jak bylo popsáno v teoretickém úvodu. Přesto však lasery představují unikátní možnost, jak se k plazmatu meteorů v laboratorních podmínkách v různých aspektech přiblížit.

Nejdůležitější experimentálními parametry pro laboratorní simulaci plazmatu meteoru jsou: objem odablovaného materiálu a plocha ablované oblasti (detailněji popsáno v následující části), teplota a elektronová hustota plazmatu, tlak a charakteristická emisní spektra.

6.1.1 Teplota laserového plazmatu a plazmatu meteoru

V plazmatu meteorů existují regiony o různých teplotách, jak lze vidět na Obr. 6.2. Teplota plazmatu meteorů, kterou je možné získat ze zaznamenaných emisních spekter, je však více méně pevný parametr s velmi malou závislostí na rychlosti a hmotnosti prolétávajícího meteoroidu. Jak již bylo řečeno v části 4.3.4, existují dvě oddělené komponenty o různých teplotách, a sice $3\,500\text{--}5\,000 \text{ K}$ a $\sim 10\,000 \text{ K}$. V případě LIBS teplota velmi závisí na experimentálních podmínkách. K sekundárnímu spektru, tedy ke komponentě o vyšší teplotě, jsme se v našich experimentech přiblížili pomocí jodového laseru Asterix, kdy emisní spektra dosahovala teplot mezi

8 800 K a 14 000 K. V některých případech dosahovala teplota ještě vyšších hodnot. Velký objem plazmatu, který je tento terawattový laser schopen vytvořit, expanduje rychlostí kolem $6 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$. Tyto podmínky tak mohou sloužit k jakési simulaci čelní radiace meteoru.

V případě Ti:SAF a Nd:YAG laseru bylo během těchto experimentů dosahováno velmi podobných teplot kolem 7 000–8 000 K. Nejnižší teploty dosahovalo plazma vytvořené ArF excimerovým laserem ($<7\,000 \text{ K}$).

6.1.2 Elektronová hustota

Elektronová hustota v plazmatech meteorů se podle radarových pozorování pohybuje v rozmezí od 10^5 do 10^{14} cm^{-3} [93]. V případě laserem indukovaného plazmatu je většinou tento parametr v řádu 10^{16} cm^{-3} , čímž je dosaženo splnění McWhirterova kritéria pro lokální termodynamickou rovnováhu. Dá se však očekávat, že velmi horké plazma (10 000 K a více), které obklopuje meteoroid během jeho průletu atmosférou, může dosahovat vyšších hodnot, které jsou blíže podmínkám panujícím při laserem indukovaném průrazu, a možná dokonce i tyto hodnoty přesáhnout.

6.1.3 Simulace spekter meteorů pomocí LIBS

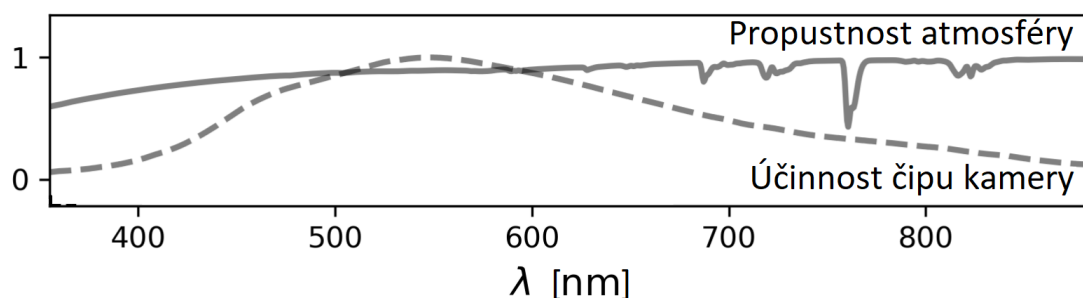
Většina studií zabývajících se spektry meteorů se zaměřuje na identifikaci a srovnání intenzit nejvíce výrazných emisních charakteristik hojně zastoupených prvků – Fe, Cr, Ca, Mg, Na, Si, Cr a H, v některých případech i prvků minoritních jako je Li, Al, Ti, Mn, Co, Ni nebo Sr [94, 95]. Příklady silných linií těchto minoritních prvků, které byly identifikovány v našich vysoce rozlišených spektrech vzorků meteoritů, lze nalézt na Obr. 6.3.

Pro účely této studie byly naměřeny LIBS spektra různých chondritických meteoritů, které byly následně zprůměrovány za účelem dosažení vhodného poměru signál/šum. Vzhledem k velké nehomogenitě vzorků také tímto průměrováním vznikne spektrum, které lépe odpovídá celkovému složení a více se tak kvalitativně přiblíží reálným pozorovaným spektrům chondritů.

Laboratorní emisní LIBS spektra generované pomocí čtyř různých laserů, které byly použity při této studii jsou zobrazeny na Obr. 6.2. Byly v nich identifikovány spektrální linie či soubory linií Fe, Mg, Ca, Cr, Si, Na, H a Mn. Ve spektrech velmi jasných bolidů je možné nalézt i radikály, molekuly, molekulární ionty (N_2^+ , CN, OH, SiO,...) a binární sloučeniny jako například FeO, CaO, AlO nebo MgO. Tyto sloučeniny byly v laboratorních podmínkách také pozorovány, ale pouze v ablačních spektrech daných oxidů.

Experimentální spektra také ukazují vysokou koncentraci emisních linií v UV oblasti. Pověštinou tyto čáry patří železu a hořčíku, avšak linie niklu a titanu je také možné v této oblasti spektra pozorovat. Pozorování UV oblasti je však mimo možnosti současných přístrojů. Standardní observační kamery operují v rozsahu 400 až 700 nm. Emisní linie mezi 300 a 400 nm bývají velmi utlumené absorpcí v atmosféře

a snižující se citlivostí detektorů v této oblasti vlnových délek. Problém atmosferické absorpce by mohl být vyřešen pozorováním meteorů ze zemské orbity.



Obr. 6.1: Citlivost kamerového čipu (přerušovaná čára) společně s propustností atmosféry pro dané vlnové délky.

Vyhodnocování emisních spekter meteorů je však obecně velmi komplexní vědecký problém. Experimentální spektra (panel A na Obr. 6.4), stejně jako reálná spektra meteorů (panel B na Obr. 6.4) vykazují sérii překrývajících se pásů, které jsou typické pro multikomponentní matrice. Experimentální data a počítačové simulace spekter (panel C a D na Obr. 6.4) také ukazují, že pozice, rozsah a intenzita mnohých spektrálních charakteristik může záviset nejen na chemickém složení daného meteoroidu, ale také na překryvu emisních linií a jejich intenzitě dané teplotou a elektronovou hustotou plazmatu. Kromě toho je důležité si uvědomit, že meteorické kamery nelze nikterak simultánně kalibrovat etalonovými zdroji (v astronomii např. thoriou lampou). To znamená, že již samotná rekonstrukce klasického spektra z fotografického záznamu disperze světla meteorů, tzn. přiřazení jednotlivých pixelů obrazu v dané ose jednotlivým vlnovým délkám na jejich pořadnici v ose x v klasickém spektru a jejich intenzity výše daného píku na ose y , je zatíženo subjektivní interpretací nejasnějších pixelů (zejména Mg a Na). Bez jasných spektrálních tabulek a interpretací daných spektrálních signatur může docházet k nepřesnostem, které lze dohledat při podrobném rozboru astronomie publikovaných spektrálních dat. Není výjimkou, že někteří astronomové pro interpretaci spekter využívají velmi staré spektrální tabulky zatížené chybami, data neinterpretují jinak, než výhradně teoretickými simulacemi a v některých případech jen s obtížemi přiřazují spektrální charakteristiky v oblastech, kde se překrývají spektra více prvků (typicky kolem 400 nm). Požadavek na systematické studium statisticky významného počtu spekter meteorů je v přímém rozporu se současným stavem v oboru, kdy fakticky přesnou interpretaci spekter zvládá jen několik málo pracovišť na světě (např. našeho týmu ve spolupráci s Hvězdárnou Valašské Meziříčí, týmu vědců z Observatoře Ondřejov při Astronomickém ústavu AVČR). Data byla publikována v naší související práci ve vědeckém časopise *Astronomy and Astrophysics* [96].

Studium laboratorních LIBS spekter meteoritů může tedy v první řadě významně přispět k přesnému přiřazování spektrálních čar v reálných spektrech meteorů.

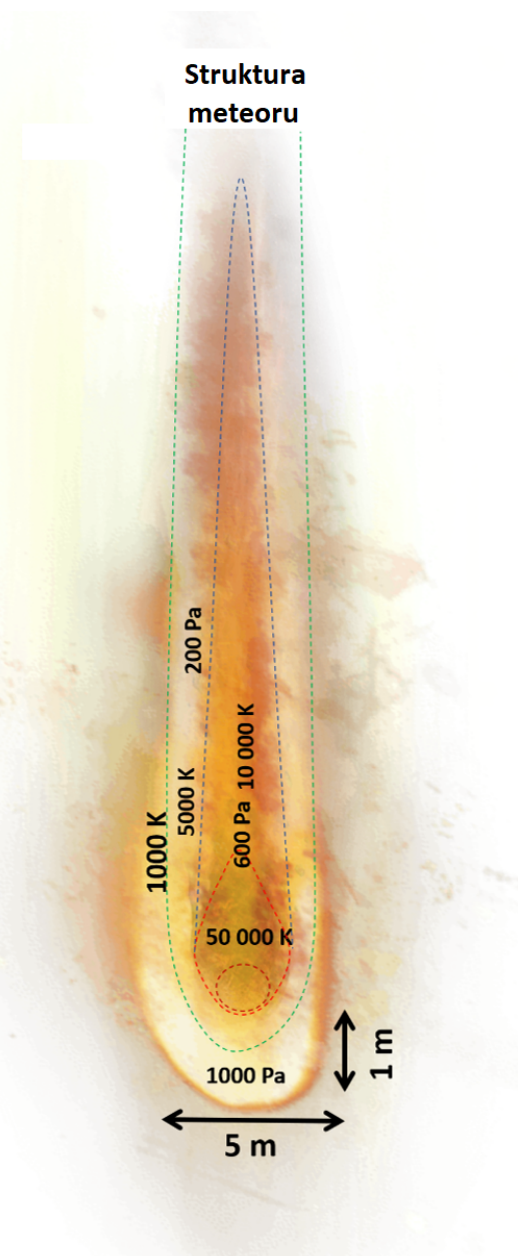
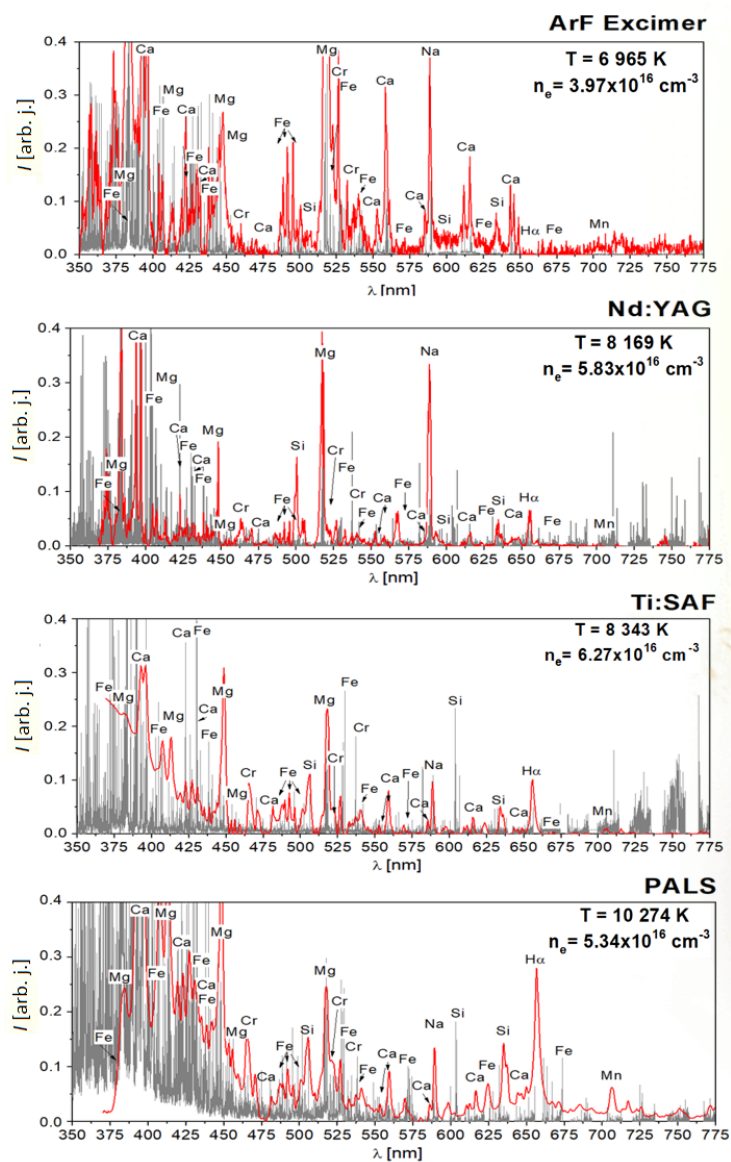
Poměrně nedávno bylo vědeckou komunitou otevřeno také téma těžby rud na asteroidech. Provést in situ analýzu pomocí vesmírné sondy je však velmi drahý a náročný úkol. Systematická analýza meteorů může pomoci také s mapováním

chemického složení těles Sluneční soustavy.

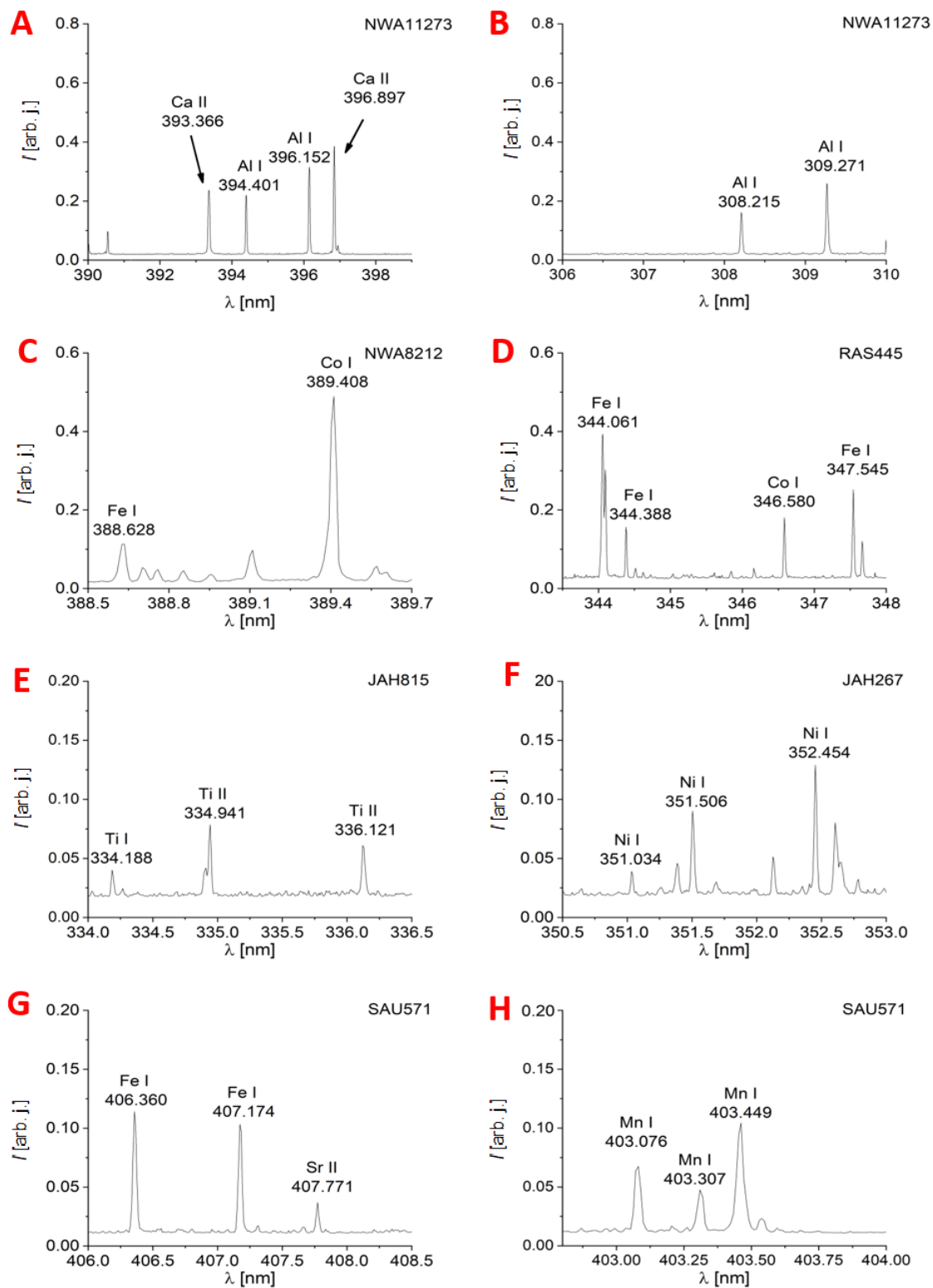
6.1.4 Porovnání s ostatními simulačními metodami

Kromě laserů bylo zkoumáno využití dalších metod pro simulaci plazmatu meteorů. Jednu z nich představují například vysokorychlostní projektily, které mohou posloužit jako dobrý model pro simulace impaktních a kolizních událostí, nikoliv však pro simulaci plazmatu meteorů. Typická rychlost těchto projektilů může dosáhnout hodnot $3\text{--}7\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, což je ve skutečnosti méně, než odpovídá nejnižší možné rychlosti meteoroidu. Dalším problémem této metody je nemožnost vystřelení samotného vzorku meteoritu a projektily tak musí být vytvořeny z jiných materiálů (např. ocel nebo pevné horniny jako bazalt nebo dunit), čímž ale dochází ke kontaminaci plazmatu projektilovým materiálem [97].

Další možnost představuje simulace pomocí větrných tunelů, kdy je vzorek meteoritu vystaven podzvukovému proudu plazmatu z plazmového hořáku. V případě této metody obvykle vzorky dosahují nejvyšších povrchových teplot kolem $2\text{--}400\text{ K}$, což je stále pod typickými teplotami pozorovanými u plazmatu meteoru [98].



Obr. 6.2: Nízce rozlišená (červená) a vysoce rozlišená (šedá) ablační spektra meteoritů získaná pomocí čtyř různých laserů. Na pravé straně je pro srovnání schématické znázornění struktury meteoru [92].



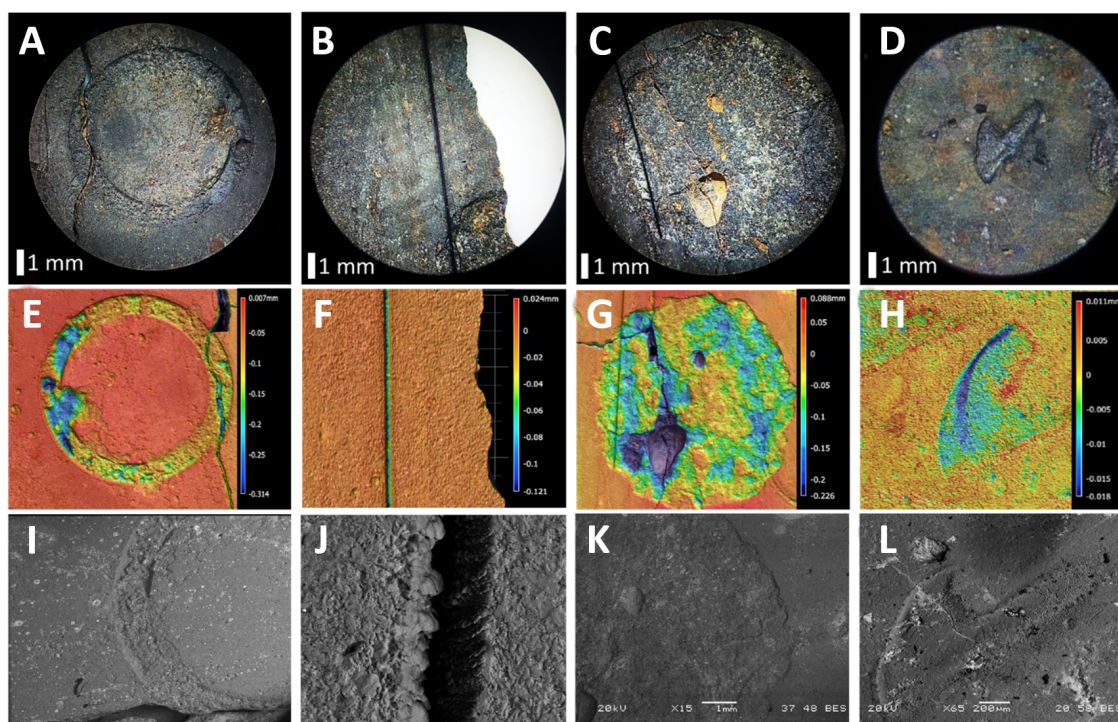
Obr. 6.3: Linie některých minoritních prvků nalezené v emisních spektrech několika různých vzorků meteoritů.

6.2 Interakce laseru s povrchem meteoritu

Díky spolupráci čtyř výzkumných pracovišť (UFCH JH, PALS, HiLASE a hvězdárna Valašské Meziříčí) vznikla jedinečná příležitost k výzkumu interakce různých typů laserů, jejichž výčet je podán v úvodu experimentální části, s reálnými vzorky meteoritů. Studie ablačních kráterů a jejich odlišností pro jednotlivé lasery má význam, jak pro současné aplikace laserů (např. LIBS), tak pro jejich budoucí využití například při prospekci rud na asteroidech, či odklonu potenciálně nebezpečných těles.

Pro analytickou metodu LIBS, a obzvláště pak pro bezkalibrační analýzu, je zásadním předpokladem, že ablační plazma odpovídá složení vzorku před interakcí laserového pulzu se studovaným vzorkem, a nedochází tedy k výrazné diferenciální ablaci. Pro ověření této skutečnosti byly laserové spoty podrobeny analýze elektronovou mikrosondou, s jejíž pomocí byl také zkoumán vliv laserového svazku na mineralogii meteoritů.

Pro detailní vizualizaci ablačních spotů byl použit optický mikroskop, elektronový mikroskop a optický 3-D profilometr (viz Obr. 6.5). Mikroskopický profilometr byl také využit k měření objemů a profilů jednotlivých kráterů.



Obr. 6.5: Ablací spoty pro Nd:YAG laser (rotační terč, panel A, E, I), Ti:SAF laser (lineární posuv terče, panel B, F, J), jodový laser Asterix (jediný výstřel, panel C, G, K) a excimerový laser (jediný výstřel, panel D, H, L), přičemž zobrazení optickým mikroskopem je na panelech A až D, 3-D mikroskopickým profilometrem na E až H (barva indikuje hloubku) a elektronovým mikroskopem na I až L.

6.2.1 Analýza ablačních spotů pomocí SEM/EDX

Podrobné mapování chemického složení a mineralogie laserových kráterů bylo provedeno pomocí SEM/EDX celkem pro pět vybraných meteoritů (Tab. 6.1, 6.2).

Název	Zkratka	Klasifikace	Skupina	Mineralogie
Jiddat al Harasis 809	JaH 809	Primitivní achondrit	Ureilit	Olivín $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, klinopyroxen chudý na vápník (převážně pigeonit – $(\text{Fe,Mg,Ca})\text{SiO}_3$), Fe-Ni inkluze, intersticiální uhlík, halogenidy (halit – NaCl, sylvín – KCl)
Jiddat al Harasis 815	JaH 815	Uhlíkatý chondrit	CO 3	Olivín, pyroxen chudý na vápník, anortit – $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$, Fe-Ni inkluze (kamacit – α -(Fe,Ni), teanit – γ -(Fe,Ni)), troilit – FeS, whitlokit – $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$, chlorapatit – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Northwest Africa 8212	NWA 8212	Obyčejný chondrit	H-melt rock	Olivín, pyroxen chudý na vápník, diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), sodný plagioklas, Fe-Ni inkluze (kamacit, taenit), troilit, chromit – FeCr_2O_4 , ilmenit – FeTiO_3 , magnetit – Fe_3O_4 , chlorapatit, whitlokit
Sayh al Uhaymir 567	SaU 567	Obyčejný chondrit	H 3	
Sikhote Alin	-	Achondrit (železný)	IIAB	kamacit, taenit

Tab. 6.1: Vzorky meteoritů, u nichž byla provedena SEM/EDX analýza, společně s minerály typickými pro danou meteoritickou skupinu [99].

Prvek	Prvek/Mg [hm%/hm%]				
	JAH 809	JAH 815	NWA8212	SaU 567	Sikhote Alin
Na	0,000	0,040	0,063	0,076	-
Mg	1,000	1,000	1,000	1,000	-
Al	0,007	0,127	0,117	0,103	-
Si	0,758	1,086	1,262	1,124	-
P	0,000	0,000	0,000	0,015	-
S	0,002	0,083	0,074	0,101	-
Cl	0,005	0,033	0,000	0,011	-
K	0,000	0,000	0,007	0,009	-
Ca	0,030	0,161	0,086	0,088	-
Ti	0,000	0,011	0,000	0,000	-
Cr	0,022	0,028	0,024	0,018	-
Mn	0,015	0,000	0,021	0,018	-
Fe	0,584	1,608	1,007	1,478	92,749
Ni	0,000	0,102	0,045	0,081	7,251
O	1,725	2,717	2,687	2,713	-

Tab. 6.2: Celkové prvkové složení analyzovaných vzorků meteoritů změřené pomocí elektronové mikrosondy.

Diferenciální ablace a mineralogie

Pro ověření, zda dochází k diferenciální ablaci byla provedena plošná měření chemického složení uvnitř a mimo laserové ablační krátery pro všechny druhy laserů, až na femtosekundový Ti:SAF laser. Tento laser vytváří příliš hluboké krátery ve

vzorku, a při reálných měření se ukázalo, že není možné dno kráteru zaměřit elektro-
novým svazkem. Místo plošných byla alespoň provedena bodová měření v blízkém
okolí kráteru. Dále byl také mapován trend zastoupení chemických prvků v řezu.

Z výsledků plošných měření není patrný zásadní rozdíl v abundancích prvků vně
a uvnitř kráteru pro žádný ablační spot, který by nasvědčoval tomu, že dochází
k významné diferenciální ablaci. Pro ilustraci jsou uvedena data z měření laserového
kráteru po terawattovém laseru PALS (viz Obr. 6.6, Tab. 6.3). Mapování trendu po-
dél linie také nenasvědčuje tomuto nerovnoměrnému odpařování elementů, čímž se
potvrzuje fundamentální předpoklad pro úspěšnou detekci chemického složení meto-
dou LIBS, že ablační plazma v případě vzorků meteoritů reprezentuje bez zásadních
diferencí složení analyzovaného vzorku před interakcí laserového pulzu se studova-
ným vzorkem. Rozdíly v naměřených datech tak mohou být způsobeny výhradně
nehomogenitou samotného meteoritu, který je složen z chondrulí, které se skutečně
mohou lokálně lišit svým složením. Tato skutečnost byla navíc v rámci této diplo-
mové práce ověřena pro různé typy laserů lišících se jak vlnovou délkou, tak délkou
pulzu a energií.

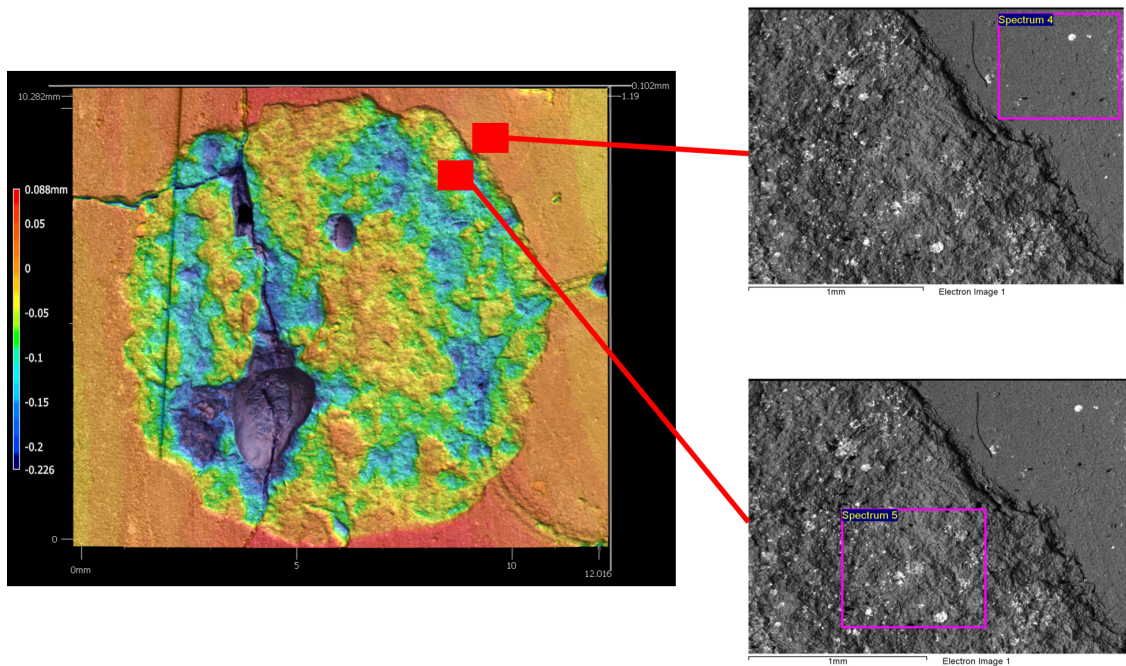
Na měření v řezu je také velice dobře patrná mineralogická struktura meteoritů,
kdy určité prvky, které jsou společně uzavřené v krystalické mřížce minerálů, mají
téměř totožný trend abundancí. Na obrázcích 6.7 a 6.8 je ukázán podobný prů-
běh hořčíku, kyslíku a křemíku, jež jsou společně vázány například v pyroxenech
a olivínech, které představují jedny z nejběžnějších minerálů vyskytujících se v me-
teoritech. Dále jsou také vyobrazeny skokové nárůsty koncentrací železa, síry a niklu,
které indikují přítomnost zrn sulfidů. S ohledem na mineralogii daných typů meteo-
ritů (NWA 8212, JaH 815) se bude s největší pravděpodobností jednat o troilit. Tyto
výrazné a prostorově jasně definované nárůsty také jasně demonstrují velkou neho-
mogenitu meteoritů. Obr. 6.9 pak ukazuje na výskyt oblastí bohatých na Al a Na,
které by mohly značit přítomnost plagioklasu v analyzovaném vzorku meteoritu JaH
815.

Na základě provedeného průzkumu se zdá, že mineralogie není jiná uvnitř a vně
ablačních spotů pro žádný z laserů. Poznamenejme, že tato skutečnost byla také
nezávisle verifikována pomocí Ramanovy spektrometrie, jejíž výsledky a podrobný
popis jsou již nad rámec této práce, neboť pouze potvrdily trendy zjištěné metodou
EDX, která je zde podrobně rozebrána.

Ani u minerálů uvnitř kráterů, kde působil vysoký tlak (1–5 GPa) důsledkem
ostřelování vzorků pod konstantním proudem vody pevnolátkovým laserem Bivoj,
nebyla zaznamenána žádná transformace. Na Obr. 6.10 jsou ukázány vybrané fo-
tografie poškození olivínu, sulfidu a Fe-Ni v ablačních spotech vlivem tavení, při-
čemž průzkum ukázal, že tento efekt je nejvíce patrný pro ablační spoty způ-
sobené laserem infrastruktury HiLASE pod proudem vody. Tento fakt plyne ze
skutečnosti, že přítomnost vody brání odpařování materiálu a dochází tak pouze
k jeho roztavení. Dále se podařilo pomocí elektronové mikrosondy identifikovat
např. Cr-spinel $((\text{Fe},\text{Mg})(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4)$, inkluzi Fe-Ni uvnitř olivínu, pyroxen a bio-
tit $(\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2)$ (viz Obr. 6.11).

Dále při zobrazení elektronovým mikroskopem vynikly rozdíly ablačních spotů

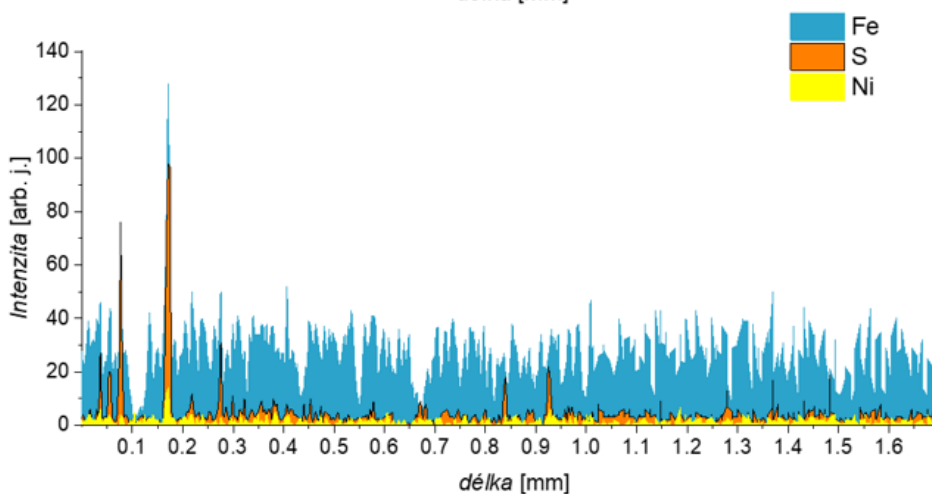
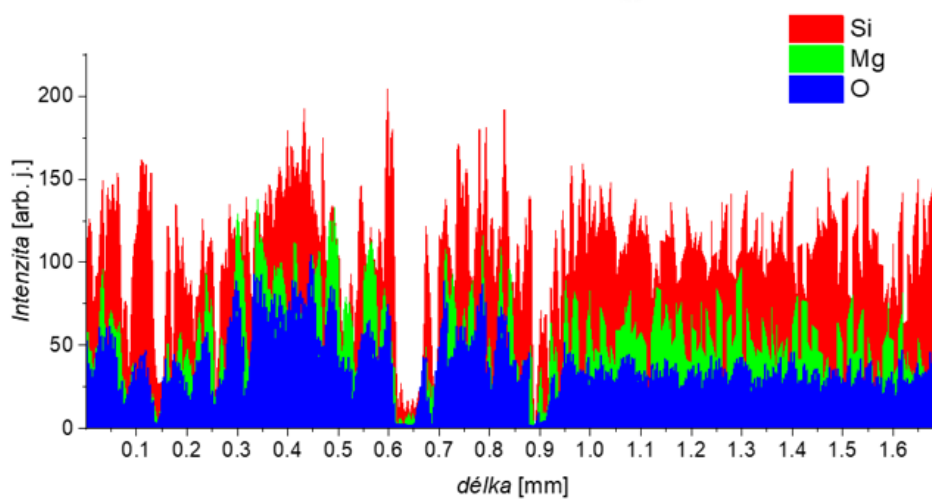
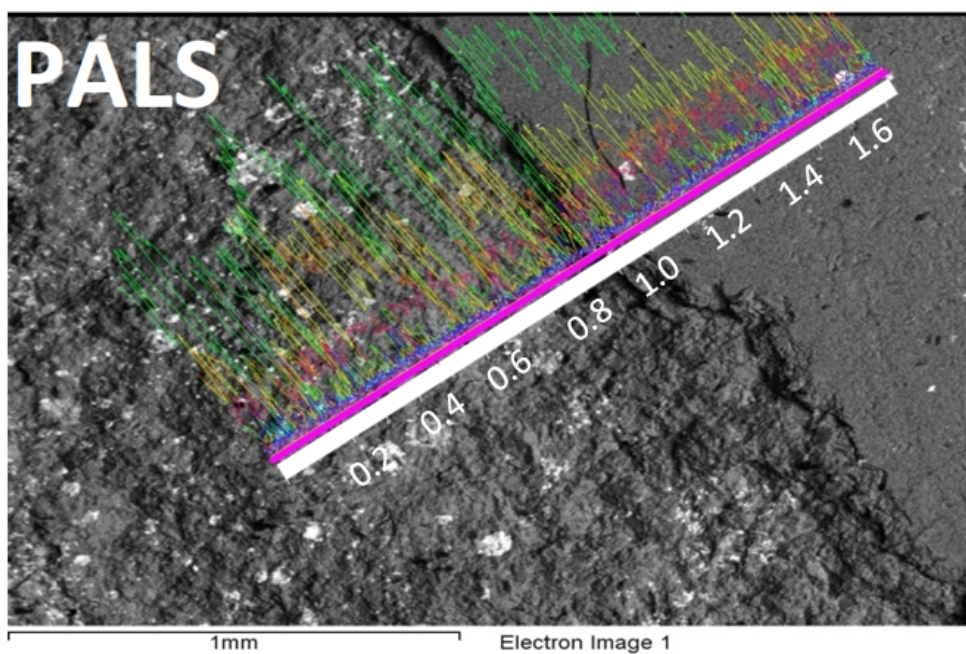
a jejich okolí (viz Obr. 6.12) vlivem rozdílných parametrů laseru, jako je délka pulzu a energie. Spoty od nanosekundového Nd:YAG laseru měly kolem sebe, díky převažujícím termálním procesům při ablací, nanášeno velké množství nataveného materiálu. Excimerový lasery patří také mezi nanosekundové lasery, jeho energie je ale mnohem menší oproti Nd:YAGu, a tak se kolem kráteru tento ejetovaný materiál téměř nenacházel. Kolem spotů vysoce výkonného laseru Asterix bylo možné tento natavený materiál nalézt v poměrně velkých kapkách i v mnohem větších vzdálenostech než v případě Nd:YAG laser, což je způsobeno velkou energií v pulzu (až ~ 500 J), kterou je schopný tento laser vygenerovat. Při femtosekundové ablací naopak termální jevy nehrají téměř žádnou roli, a tak se v okolí Ti:SAF spotů s velmi jasnými hranami natavený materiál v podstatě nevyskytoval.



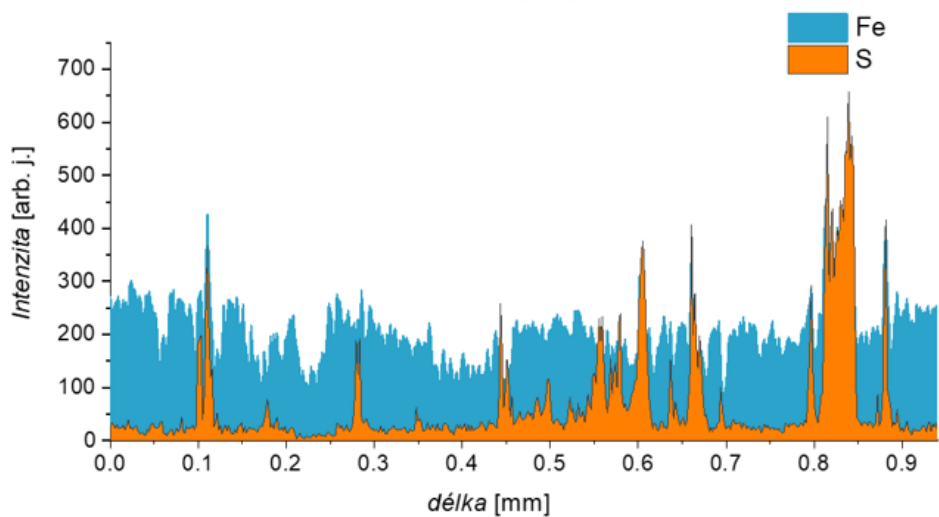
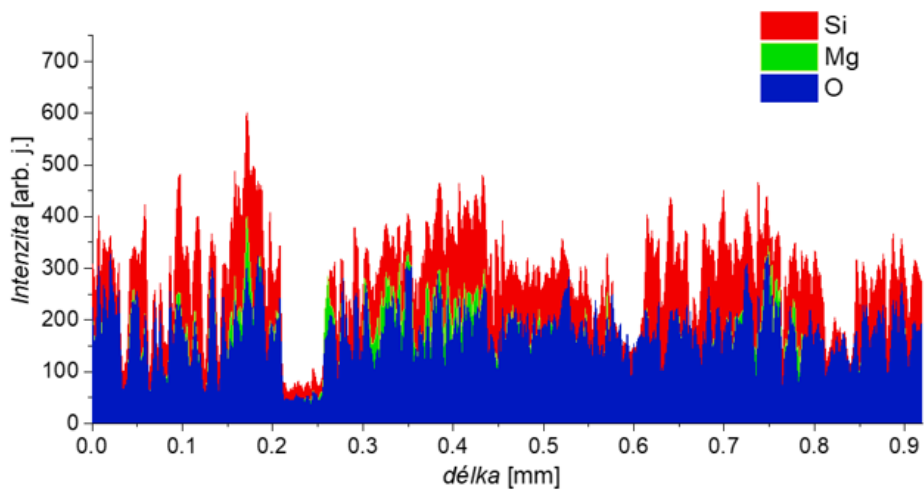
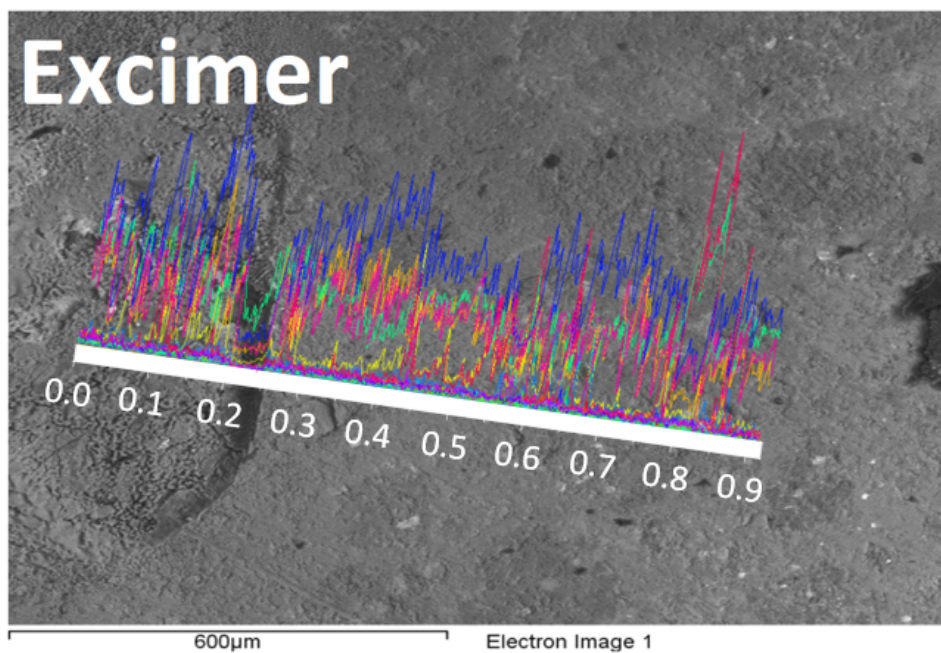
Obr. 6.6: Mapované oblasti vně a uvnitř ablačního spotu terawattového laseru PALS pro meteorit NWA 8212.

Prvek	Uvnitř	Vně	δ
Na	2,13	1,18	0,95
Mg	12,52	13,42	0,90
Al	2,29	2,23	0,06
Si	19,26	21,78	2,52
S	1,53	0,48	1,05
Cl	0,40	0,33	0,07
K	0,45	0,57	0,12
Ca	1,50	1,52	0,02
Cr	—	0,60	0,60
Fe	18,65	15,64	3,01
O	41,28	42,24	0,96

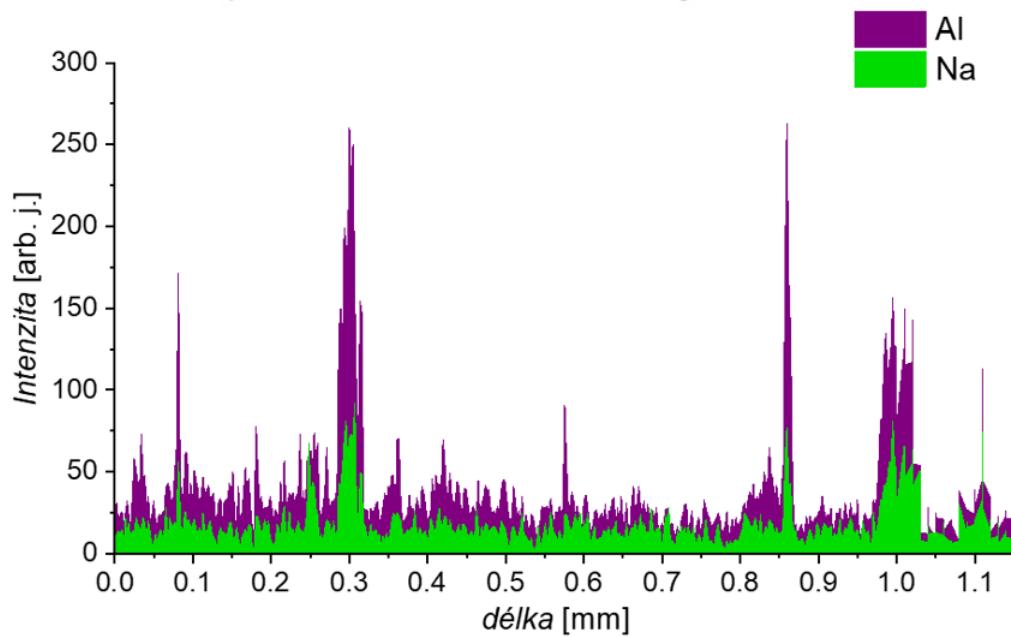
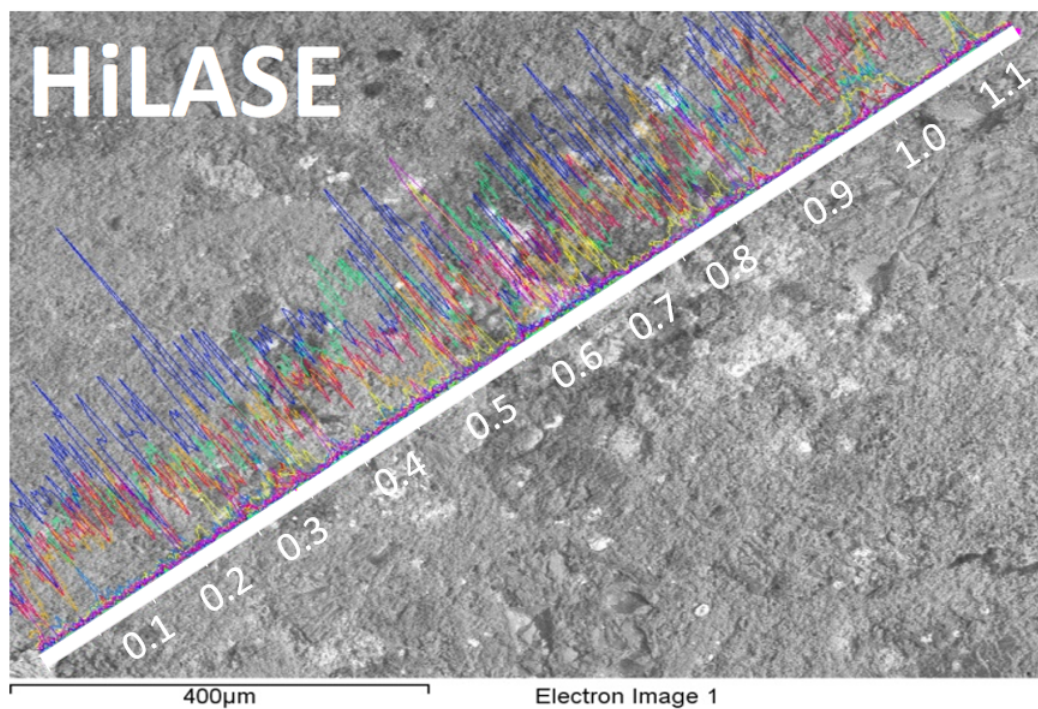
Tab. 6.3: Porovnání průměrného zastoupení prvků (v hm%) pro NWA 8212 v měřených oblastech uvnitř a mimo ablační spot laseru PALS, δ představuje rozdíl hodnot (v hm%).



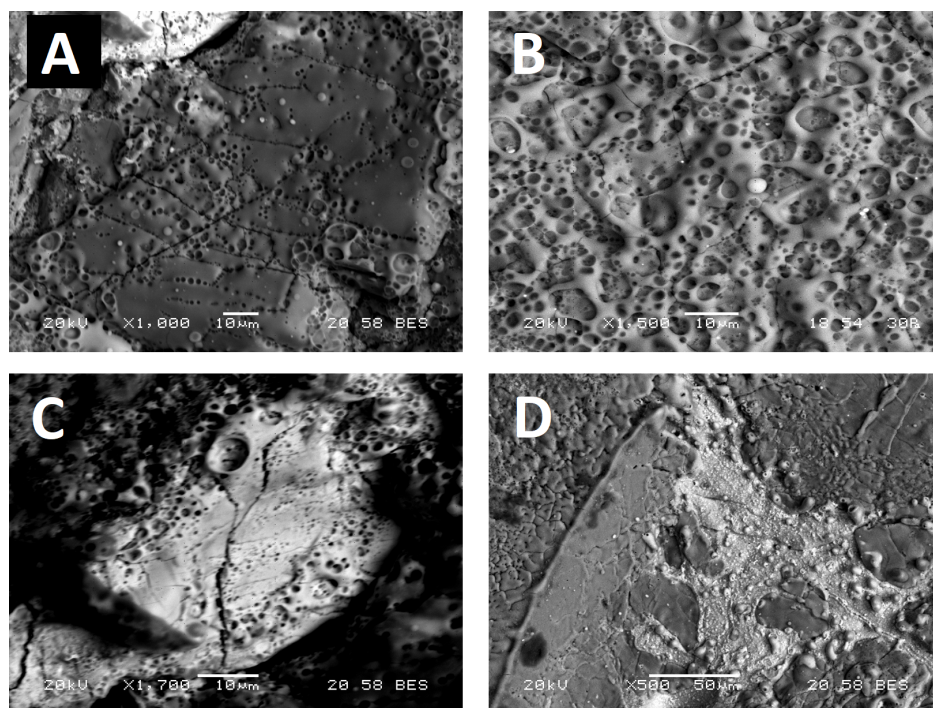
Obr. 6.7: Trend zastoupení vybraných chemických prvků pro meteorit NWA 8212 podél řezu procházejícím skrz ablační spot laseru PALS.



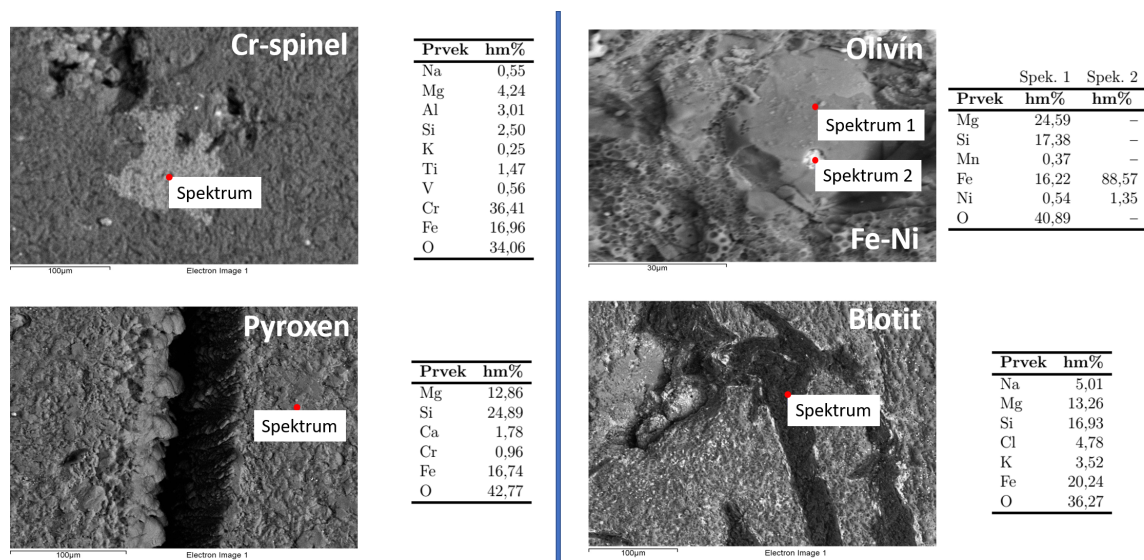
Obr. 6.8: Trend zastoupení vybraných chemických prvků pro meteorit JaH 815 podél řezu procházejícím skrz ablační spot excimerového laseru.



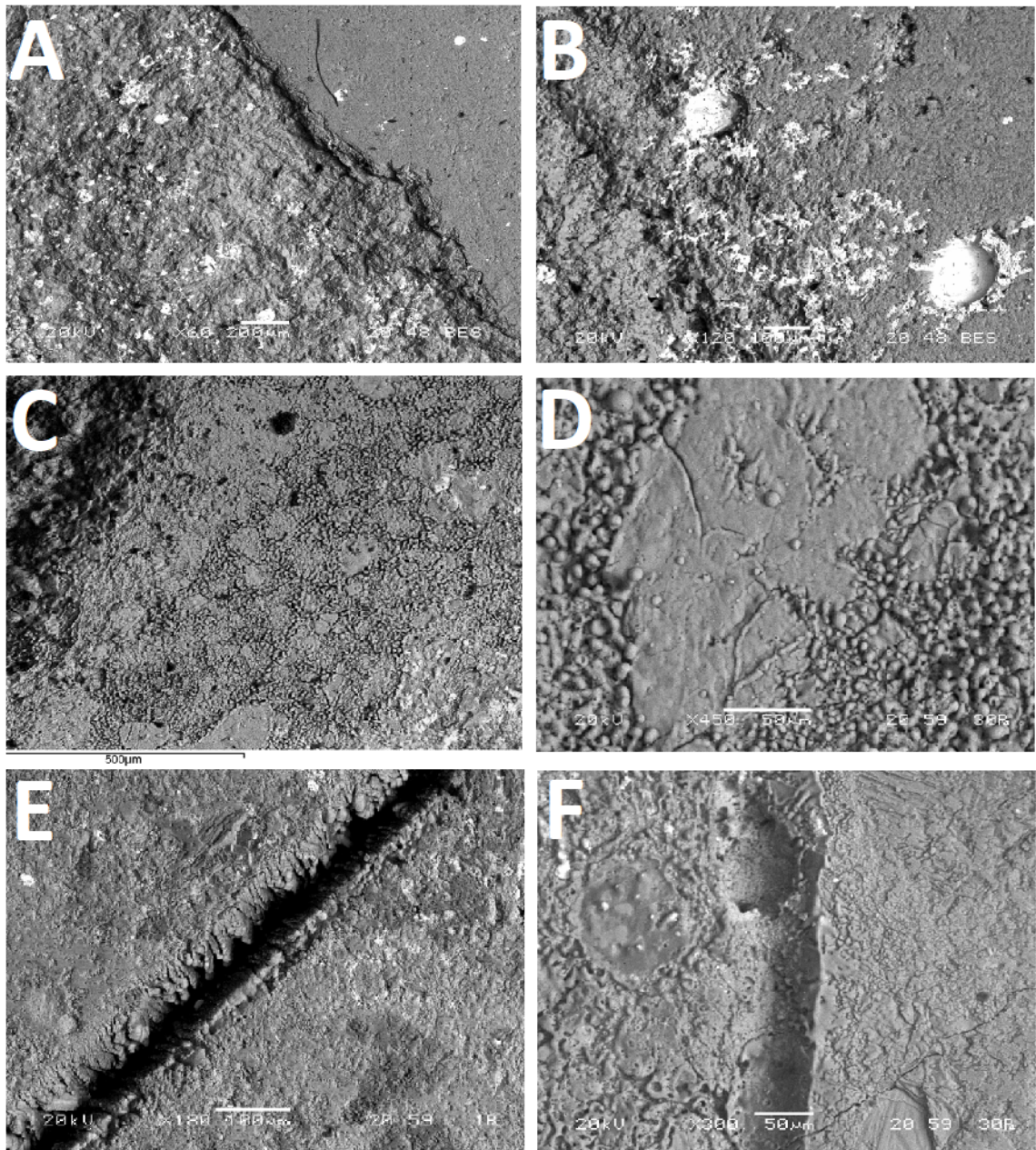
Obr. 6.9: Trend zastoupení vybraných chemických prvků pro meteorit JaH 815 podél řezu procházejícím skrz ablační spot laseru Bivoj (HiLASE). Tento spot pochází z měření, kdy byla použita voda.



Obr. 6.10: Panel A: Olivín ve vodním HiLASE spotu meteoritu SaU 567. Panel B: Olivín ve vodním HiLASE spotu meteoritu JaH 809. Panel C: Sulfid ve vodním HiLASE spotu meteoritu SaU 567. Panel D: Fe-Ni v excimerovém spotu meteoritu SaU 567.



Obr. 6.11: Další minerály identifikované ve vzorcích meteoritů pomocí elektronové mikrosondy. Červené body značí místo, kde bylo spektrum měřeno.

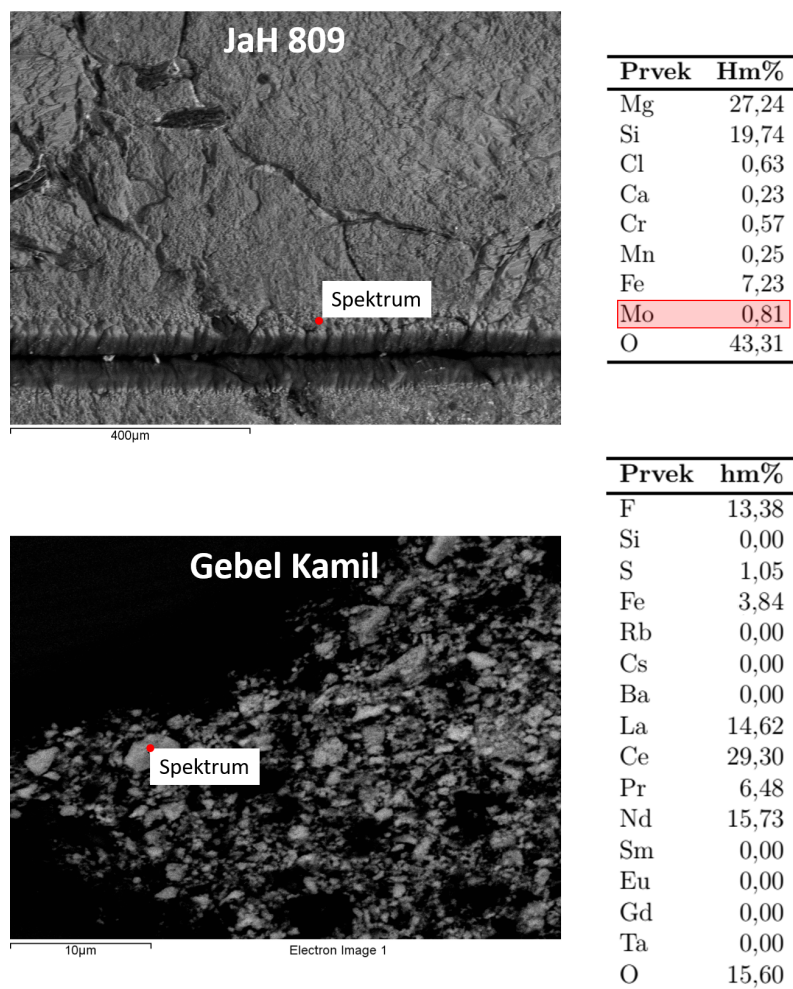


Obr. 6.12: Hrana PALS spotu (panel A) s detaily ejektovaných natavených kapek Fe-Ni v blízkosti spotu (panel B). Hrana Nd:YAG spotu (levý horní roh panelu C) společně s detailním zvětšením vyvrženého nataveného materiálu poblíž kráteru (panel D). Jasně definovaný Ti:SAF kráter (panel E) a rozhraní mezi excimerovým spotem (levá část panelu F) a blízkým okolím bez nataveného materiálu.

Vzácné kovy v meteoritech

Během průzkumu mineralogie a diferenciální ablace elektronová mikrosonda zaznamenala v některých spektrech i přítomnost vzácných kovů jako je wolfram, molybden a thulium. Koncentrace těchto prvků nebyla v daných pěti analyzovaných vzorcích příliš vysoká, v jiných meteoritech se však vzácné prvky nachází v mnohem větším zastoupení. Jedním takovým příkladem je železný meteorit *Gebel Kamil*, bohatý mimo jiné na minerál schreibersit ($(\text{Fe},\text{Ni})_3\text{P}$), ve kterém bylo mikrosondou zaznamenáno poměrně velké množství La, Ce, Nd a stopová množství dalších lanthanoidů a vzácných prvků.

Právě tyto na Zemi vzácné prvky jsou velmi atraktivní pro do budoucna plánovanou těžbu rud na asteroidech. Nicméně prospekce asteroidů před samotnou těžbou bude muset probíhat pomocí jiných analyzačních metod, které bude možné provést in situ a v nejlepším případě i bez přímého kontaktu prospekční sondy s povrchem tělesa. Jednou z nabízejících se metod je LIBS, pro kterou bude v návaznosti na tento výzkum ověřována pomocí meteoritu Gebel Kamil ad. schopnost detekce těchto vzácných prvků v ablačních spektrech.

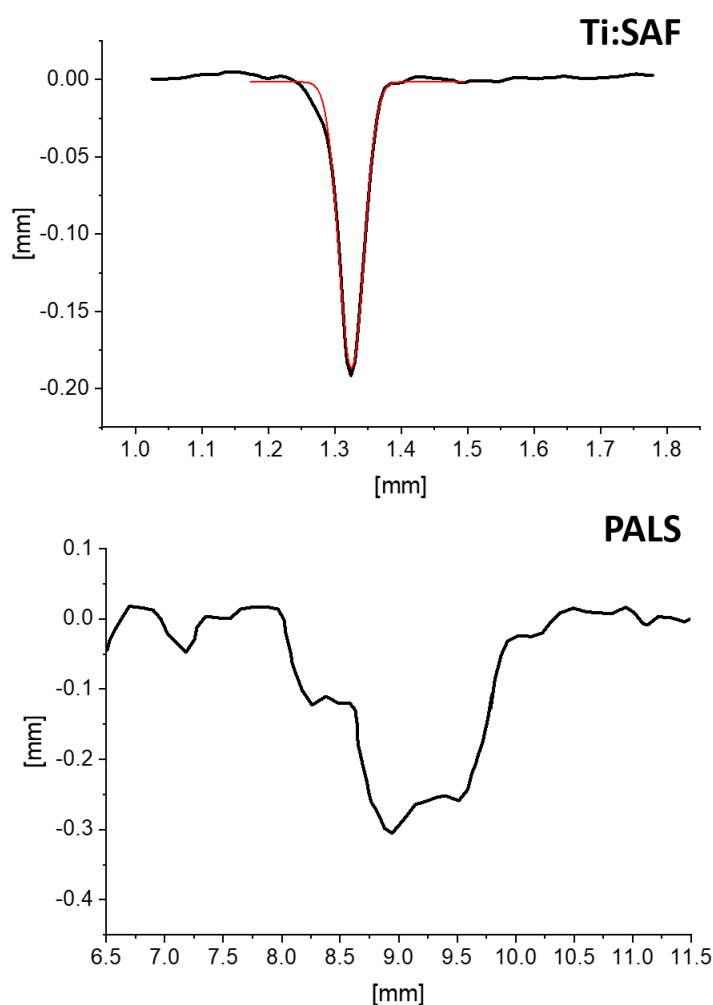


Obr. 6.13: Vzácné prvky zaznamenané elektronovou mikrosondou v meteoritech JaH 809 a Gebel Kamil.

6.2.2 Analýza rozměrů a objemů ablačních spotů

Analýza tvarů a objemů ablačních spotů na vzorcích meteoritů prováděná pomocí mikroskopického 3-D profilometru potvrdila, jak zásadně jsou tyto parametry závislé nejen na energii daného laserového svazku, ale také na délce pulzu a okolním médiu, při kterém k ablaci dochází.

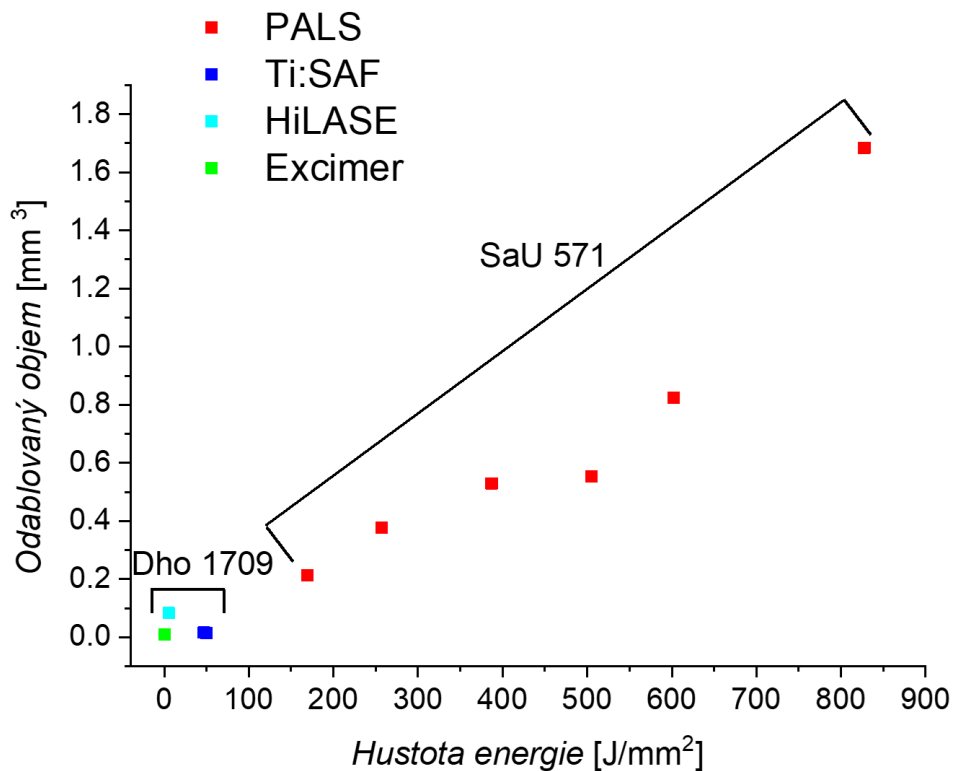
Vliv délky pulzu na tavení materiálu a okolí ablačních spotů byl již krátce diskutován v předešlé sekci. Pomocí profilometru bylo také možné zmíněná pozorování doplnit o profily kráterů, ze kterých je vidět, že ultra krátké femtosekundové pulzy tvoří ostré, prostorově velmi dobře definované zářezy, které je možné proložit Gaussovou křivkou (viz Obr. 6.14). Gaussovský profil je de facto otiskem intenzitního profilu laserového svazku [100, 101]. Lasery o delších pulzech takto jasně ohraničené krátery nemají. Pro srovnání je ve stejném obrázku znázorněn i profil spotu PALSu.



Obr. 6.14: Gaussovský profil Ti:SAF femtosekundového laserového ablačního spotu. Ablací kráter od terawattového laseru PALS pro fokus laserového svazku 1 mm a energii 381 J.

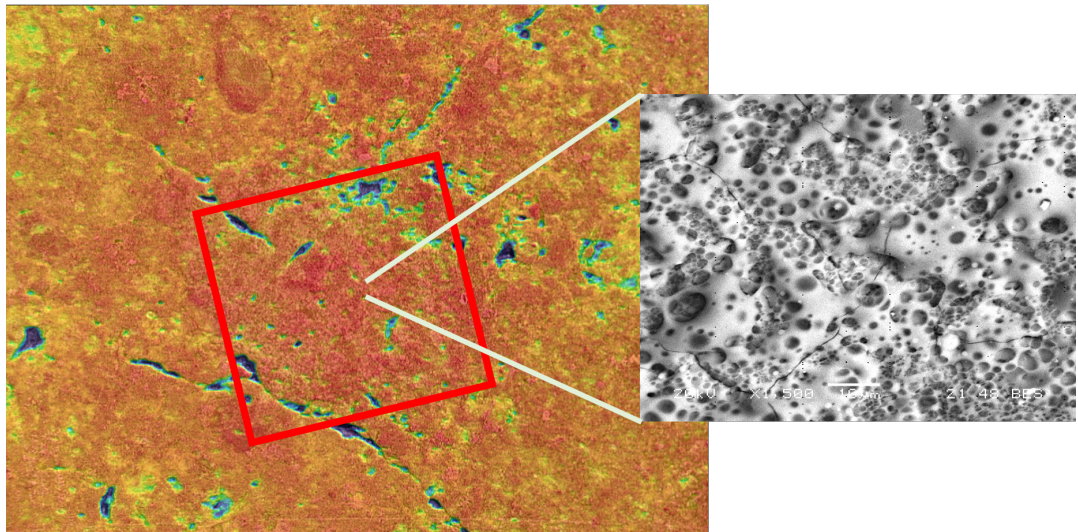
Z hlediska objemu odpařeného materiálu v jediném pulzu nemůže jodovému terawattovému laseru Asterix žádný z ostatních použitých laboratorních laserů konkuro-

vat. Tento vysoce výkonný laser je schopen odablovat při jediném výstřelu o energii 650 J a fokusu 1 mm až $\sim 1,7 \text{ mm}^3$ chondritického materiálu. Excimerový laser, který má z použitých laserů nejmenší energii ($\sim 180 \text{ mJ}$), naopak odpaří při jediném výstřelu pouze $0,009 \text{ mm}^3$. Názorné srovnání odablovaných objemů pro použité lasery je vyneseno v grafu Obr. 6.15. Objemy byly srovnávány pro meteority Dho 1709 a SaU 571, jelikož se v obou případech jedná o obyčejné chondrity a jejich struktura a mineralogie je tedy podobná. Laser Nd:YAG nebylo možné do tohoto srovnání zahrnout, jelikož byl v rámci této studie používán převážně pro účely LIBS analýzy, a výsledné laserové spoty jsou tak důsledkem velkého množství pulzů, jejichž přesný počet a tím pádem i deponovanou energii, není možné odhadnout. V místě vodních HiLASE spotů nebyl pomocí profilometru detekován žádný výškový rozdíl, což indikuje, že i přes naprosto patrné poškození vzorku tavením, nedošlo díky přítomnosti vody k žádné ablaci vzorku (viz Obr. 6.16).



Obr. 6.15: Závislost odablovaného objemu na hustotě energie pro různé typy laserů a dva chondritické meteority Dho 1709 a SaU 571. U hodnot pro laser PALS je nutné brát v potaz, že k výsledným objemům kráterů přispěly i neablační procesy (drolení, odprašování).

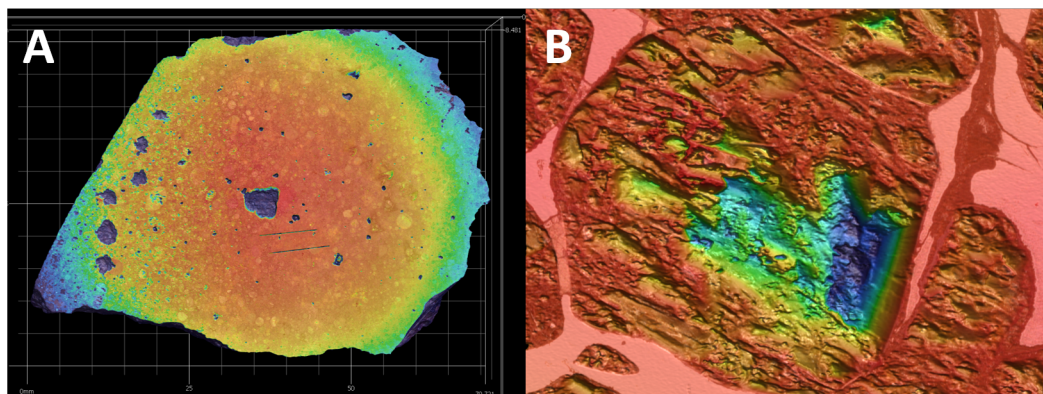
Vzhledem k velkému výkonu laseru PALS jsou však vzorky meteoritů při experimentech vystaveny velkému tepelnému, tlakovému a mechanickému namáhání. Tento fakt se projevuje odprašováním a drolením chondritického materiálu. V případě velkých olivínových zrn u pallasitu Seymchan docházelo ke štípání minerálu, či dokonce k celkovému vypadnutí zrna z kovové matrice. Vliv tohoto jevu na rozměry kráterů u meteoritu SaU 571 a ukázka poškození olivínu ve vzorku Seymchan



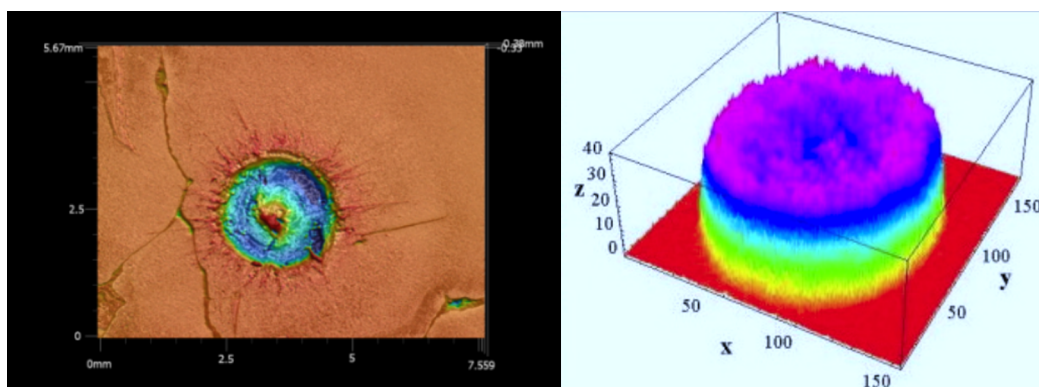
Obr. 6.16: Vodní HiLASE spot (naznačen červeně) bez známky ablace vzorku.

je na Obr. 6.17. V některých případech došlo i k úplnému rozpadu vzorků meteoritů na drobné kusy a prachová zrna, které byly rozprášeny výstřelem do ablační komory. Toto neablační poškození však ovlivňuje měření objemů kráterů a vzhledem k tomu, že není možné určit, kolik bylo reálně materiálu odpařeno a kolik mechanicky odstraněno, je potřeba brát tyto výsledky i přesto, že je pozorován jistý trend v hodnotách, jako orientační a nikoliv jako absolutně platné.

Pro meteorit Seymchan byla prováděna interakční měření pomocí laseru PALS i na železných částech vzorku. V tomto případě jsou však objemová měření zatížena větší chybou v důsledku značného tavení a následnou e젝cí nataveného materiálu do okolí kráteru a není tedy opět možné určit přesný objem odablovaného materiálu. Tyto kovové spoty jsou ale také zajímavé tím, že do nich byl otisknut profil laserového svazku, jak lze vidět na Obr. 6.18.



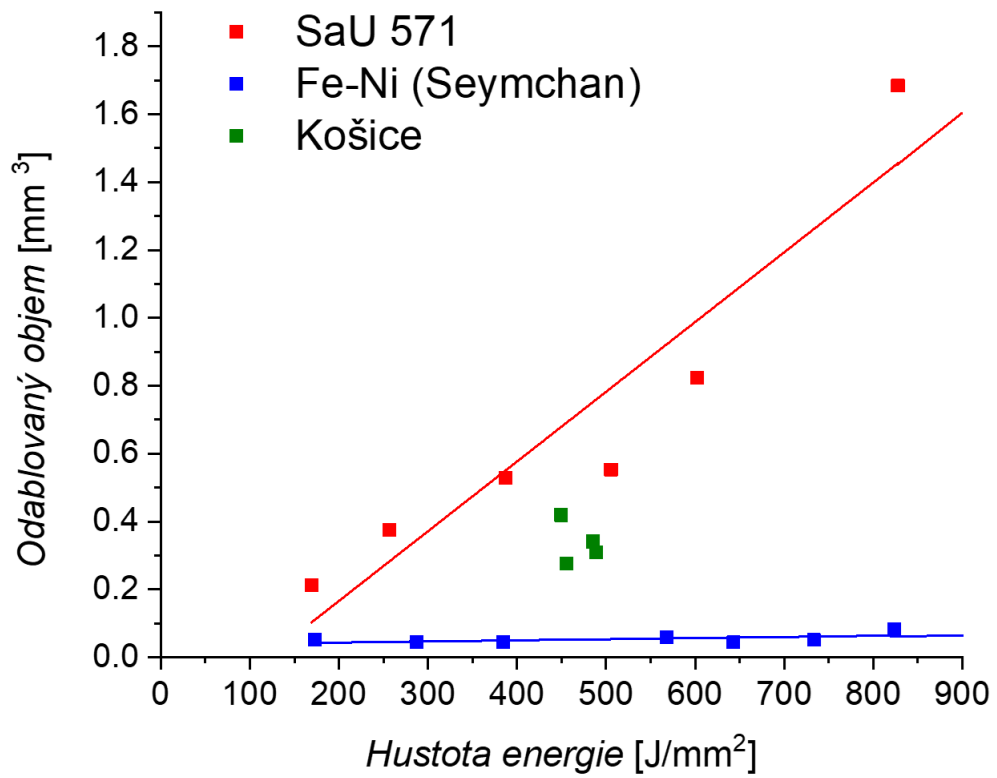
Obr. 6.17: Panel A: vliv neablačního poškození (drolení, odprašování) na velikost ablačních spotů (levá hrana vzorku) u meteoritu SaU 571 (průměr fokusu svazku byl pro všechny krátery 1 mm). Panel B: ukázka vyštípnutého olivínu laserem PALS ve vzorku meteoritu Seymchan.



Obr. 6.18: Profil laserového svazku PALS [102] otisknutý v ablačním spotu v železné části meteoritu Seymchan.

Při srovnání závislostí objemů PALS kráterů na hustotě energie pro různé typy vzorků meteoritů (Obr. 6.19) zcela jasně vynikne, jak velmi tento parametr souvisí s typem materiálu. Zatímco kovové Fe-Ni plochy pallasitu Seymchan se ablují velmi neochotně a, jak již bylo diskutováno v předchozím odstavci, spíše než k odpařování dochází v případě 350 ps laseru k tavení materiálu, chondritický materiál chudý na železo (SaU 571 – skupina L3) vykazuje mnohem strmější trend, který je navíc podpořený neablačním poškozením materiálu. Hodnoty byly pro oba typy proloženy přímkou, jejíž směrnice představuje materiálovou konstantu unikátní pro daný vzorek. Tato konstanta také značí míru odolnosti materiálu vůči ablaci laserovým svazkem. V případě SaU 571 má tato směrnice hodnotu $k = 0,00205$ a u Fe-Ni Seymchan je $k = 3,31987 \cdot 10^{-5}$. Meteorit Košice (skupina H5), lze vzhledem k vyšší koncentraci kovů považovat za jakýsi mezistupeň mezi SaU 571 a Fe-Ni Seymchan, s tím že samozřejmě má stále mnohem blíže svou strukturou ke vzorku SaU 571. Na grafu vynesenej závislostí se tedy hodnoty pro tento vzorek pohybují mezi proloženými liniemi zbylých dvou meteoritů. Vzhledem k nedostatečnému množství bodů a malému rozptylu hodnot nebylo možné v tomto případě výsledky přímkou proložit.

Výzkum závislostí odablovaného materiálu na parametrech laseru (plošná hustota energie, délka pulzu, vlnová délka) je běžně prováděn například v technologickém výzkumu pro materiály ale o mnohem jednodušším složení a struktuře, jako je například čisté železo, měď atd. Tyto křivky vykazují logaritmické závislosti a v blízkosti prahové hustoty energie (anglicky *threshold*) dokonce závislost lineární [103–106]. Jelikož jsou však tato měření prováděna pro nízké hustoty energie (většinou v řádech mJ až několik jednotek J na mm^2) není možné provést srovnání s výsledky prezentovanými v této práci. Pro budoucí měření by tedy bylo velmi zajímavé proměřeni těchto závislostí u jednotlivých vzorků meteoritů pro tyto nízké hodnoty hustoty energie, nejenom pro možnost srovnání s ostatními materiály, ale také kvůli empirickému určení hodnoty *thresholdu* pro daný typ meteoritu proložením experimentálních dat, který není pro takto chemicky a strukturálně složité vzorky možné teoreticky vypočítat. Zajímavé výsledky by také jistě přineslo měření závislosti této prahové hustoty energie pro různé typy laserů s odlišnými parametry (délka pulzu, vlnová délka).



Obr. 6.19: Porovnání závislosti odablovaného objemu na hustotě energie ps laseru PALS pro 3 typy meteoritů – SaU 571 (L3), Košice (H5), Fe-Ni část pallasitu Seymchan. Směrnice proložených linií představující materiálovou konstantu je pro SaU 571 $k = 0,00205$ a Seymchan $k = 3,31987 \cdot 10^{-5}$.

6.3 Dynamika laserového ablačního plazmatu meteoritů

Fyzikální parametry plazmatu meteoru (např. elektronová hustota a excitační teplota) nebo chemické složení impaktního tělesa jsou většinou získávány pomocí numerických simulací a výpočtů založených na spektrálních databázích jako je NIST. Tyto databáze jsou však stále nekompletní, obzvláště pak Einsteinovy koeficienty nejsou známy pro mnoho důležitých spektrálních linií různých elementů. Kombinace numerických výpočtů s laboratorními experimenty umožňuje přímé určování těchto fyzikálních diagnostik a prvkového složení a také základní extrapolaci experimentálních výsledků na očekávané chování reálného plazmatu meteoru.

Pro účely výzkumu byla provedena série LIBS měření za pomoci Nd:YAG laseru pro různé tlaky v ablační komoře v rozsahu 0,5–730 Torr, čímž byl do určité míry simulován sestup reálného meteoroidu zemskou atmosférou. Tlak 0,5 Torr odpovídá přibližné výšce 30 km a 730 Torr je atmosferický tlak v nadmořské výšce ~ 340 m.

Emisní spektra byla v této části studie snímána po dlouhý integrační čas $\sim 20 \mu\text{s}$. Pro každý tlak byl poté navíc měřen i časový vývoj emisních spekter. U spekter tlakových progresí byla následně prováděna CF-LIBS kvantitativní analýza a byl sledován vývoj chemického složení v závislosti na tlaku.

Pro tato měření byl zvolen obyčejný chondrit typu H5 *Košice*, jehož pád byl pozorován 28. února roku 2010 nedaleko slovenského města Košice, podle kterého je také pojmenován. Tento vzorek byl původně zvolen z toho důvodu, že u něj byla provedena rozsáhlá komplexní analýza (viz publikace [107]) a je tak dobře známo mimo mineralogie a petrologie i jeho chemické složení (Tab. 6.4). V případě složení je navíc poskytnuto srovnání výsledků získaných několika rozdílnými metodami (ICP-MS, EMPA, CF-LIBS).



Obr. 6.20: Fotografie vzorku meteoritu Košice.

Prvek	EMPA	ICP-MS	CF-LIBS
Na	1,03	0,60	1,08
Mg	16,00	13,80	13,49
Al	1,61	1,07	0,58
Si	19,68	16,51	17,13
P	0,08	0,12	–
K	0,10	0,09	–
Ca	1,41	1,14	1,09
Ti	0,06	0,06	–
Cr	0,11	0,35	0,41
Mn	0,27	0,23	0,26
Fe	12,46	28,85	28,52
Ni	0,22	>1	0,48

Tab. 6.4: Celkové chemické složení (hm%) meteoritu Košice získané pomocí elektronové mikrosondy (EMPA) a hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) [107].

6.3.1 Program `ablator2go`

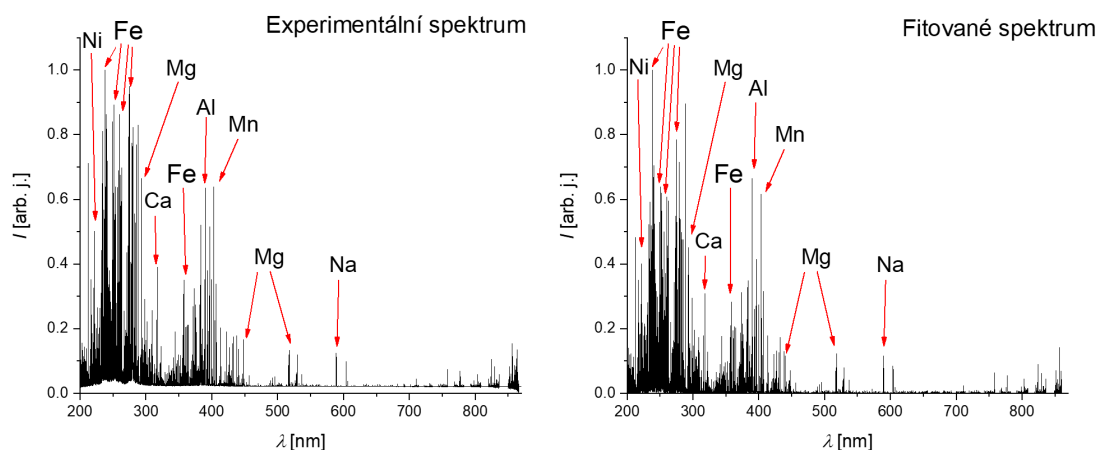
Vzhledem k velkému objemu dat, všeobecné náročnosti zpracování laserových ablačních spekter a jelikož také spektrální čáry v emisních spektrech často vykazují odchylky intenzity a tvaru způsobené efekty, jako je například samoabsorpce, které je potřeba pro správnou kvantitativní analýzu korigovat, byla naměřená spektra vyhodnocována pomocí programu `ablator2go`. Tento program sloužící k automatickému zpracování laserových emisních spekter byl vytvořen v programovacím jazyce Python na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského vědeckou skupinou pod vedením Mgr. Petra Kubelíka, Ph.D.

Po načtení vstupních dat, kterými jsou experimentální spektra a volně dostupná tabelovaná spektroskopická data (NIST), provede program `ablator2go` korekci pozadí a stanovení hladiny šumu ve spektrech. Dalším krokem je identifikace píků, jejichž pozice jsou získávány detekcí lokálních extrémů signálu s dostatečně velkou vzdáleností od pozadí, a následné přiřazení údajů z interní databáze vytvořené na základě NIST údajů. Poté následuje automatické fitování rozlišených spektrálních linií, k čemuž je standardně používána Voigtova funkce.

Po numerickém fitování následuje výpočet elektronové hustoty a korekce selfabsorpce. Určení elektronové hustoty je prováděno na základě Starkova rozšíření alespoň dvou dobře definovaných emisních linií, u nichž jsou známy Starkovy parametry, pomocí vztahu (3.13). V případě analýzy vzorků meteoritů jsou pro tento výpočet využívány emisní linie neutrální železa na pozicích 426,047 nm a 542,407 nm, které slouží jako alternativa k špatně pozorovatelné linii H_{α} .

Dále jsou využity získané integrální intenzity k předběžnému odhadu prvkového složení a excitační teploty pomocí sestavení Boltzmannovy roviny, jak bylo popsáno v sekci 3. *Bezkalibrační analýza*. Z těchto výsledků jsou určeny relativní míšící po-

měry vůči jednomu referenčnímu analytu (v našem případě byl zvolen hořčík), které následně slouží k počáteční simulaci syntetického spektra. Teplota tohoto simulačního systému je iteračně měněna v intervalu hodnot, které byly určeny v předchozím kroku pomocí Boltzmann plotů, dokud není dosaženo dostatečné shody s jak experimentálním, tak fitovaným spektrem. Tato numericky optimalizovaná teplota je poté použita ke zpřesnění elementárních abundancí.



Obr. 6.21: Srovnání experimentálního LIBS spektra pro meteorit Košice měřeného za tlaku 10 Torr s numericky naitovaným spektrem.

ablator2go: a simple LIBS elemental composition analysis and plasma simulation program

Supplementary information

Petr Kubelík, Ph. D. et al at J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry CAS, Czech Republic 2020

Welcome to an example program script of our program ablator2go! Below, we show how an LIBS emission spectrum may be treated so as to achieve detailed information on its elemental composition and basic plasma physics parameters.

```
In [ ]: #!/usr/bin/python
# -*- coding: utf-8 -*-

#calibration_free.py
#Petr Kubelík, Ph. D. et al at J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, CAS, Czech Republic, 2020

import sys
import os
import subprocess
import shlex
import string
from string import Template
import time
import csv

print('Welcome to the program "ablator2go" made by Petr Kubelík, Ph. D. et al at J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, C

list_paths = str(raw_input('Insert the name of text file - including suffix - into which you noted a list of experimental folder:
pths = np.genfromtxt(list_paths,dtype='str')

mode = str(raw_input('Please choose which peak fitting mode you prefer - "isolated" (isolated peaks treating) or "ifc" (explicit
cor = str(raw_input('Would you like the program to run the self-absorption correction (yes/no)?'))
```

Obr. 6.22: Ukázka Python kódu programu ablator2go, který je využíván pro detailní analýzu spekter laserové ablace.

6.3.2 Tlaková progrese

Laserové ablační plazma je s časem velmi proměnné a k emisi záření ionty, atomy a molekulami dochází v rozdílných časech (viz Obr. 2.4). Aby tedy zaznamenaná spektra reprezentovala celý tento emisní vývoj, byl při měření zvolen dlouhý integrační čas, kdy vysoce rozlišený echelle spektrograf začal snímat spektrum 20 ns po pulzu a se sběrem dat skončil 20 000 ns od laserového pulzu.

Tento zvolený integrační čas má však i negativní následky, které se promítly do vyhodnocování ablačních spekter. Měřením po takto dlouhý čas se do spekter totiž zaznamenává i teplotní a expanzní vývoj plazmatu. Při zpracování dat pak docházelo ke značným odchylkám několika regresí Boltzmannova plotu od stanovené konečné teploty, což může být pravděpodobně způsobeno mimo jiné i přítomností čar o různých teplotách ve výsledném emisním spektru. Proto bylo potřeba při zpracování experimentálních dat pomocí programu `ablator2go` využít k předběžnému odhadu mísících poměrů jednotlivých analytů nikoliv celého naměřeného spektra, ale pouze sérii vybraných čar, které se již uplatňovaly v dřívějších studiích prováděných na UFCH JH. Souhrn těchto vybraných linií lze nalézt v Tab. 6.5.

S tímto počátečním odhadem již následně bylo možné dosáhnout výsledků, které jsou v průměrné shodě s publikovaným chemickým složením meteoritu Košice. Tyto výsledky v podobě hmotnostního poměru Fe/Mg, který je možný do určité míry použít například k základní klasifikaci meteoritů do jasně odlišných skupin, jsou vyneseny společně s referenčními hodnotami pro EMPA, ICP-MS a CF-LIBS v grafu Obr. 6.23.

Při interpretaci výsledků je nejdříve nutné si uvědomit, že meteority jsou velmi heterogenními vzorky a výsledky chemických analýz tak velmi závisí na konkrétním vzorku meteoritu. Chemické složení dvou různých kousků stejného meteoritu, tak nikdy nebude naprosto číselně stejné. Dále je také potřeba se zamyslet, do jaké míry udávané referenční hodnoty skutečně odpovídají celkovému chemickému složení daného vzorku meteoritu. Výsledky elektronové mikrosondy jsou obrazem chemického složení části povrchu, který byl v danou chvíli analyzován. Vzhledem k velikosti maticových zrn však ve hloubce zlomků milimetru už může být složení do jisté míry odlišné. ICP-MS naproti tomu udává z používaných analytických metod nejpřesnější informace ohledně celkového složení. Nicméně při jejím použití dochází k celkové destrukci vzorku. Při použití LIBS dochází k ablací části povrchu meteoritu v místě fokusace laseru, čímž je tedy oproti mikrosondě možné postihnout chemické složení nejen povrchu, ale i spodnějších vrstev. Ablační spoty mají ale malé rozměry a proto je potřeba akumulací více emisních spekter pro různá místa na povrchu, aby došlo k přiblížení k celkovému chemickému složení. Nikdy však není možné analyzovat tak velkou část vzorku, jako v případě ICP-MS.

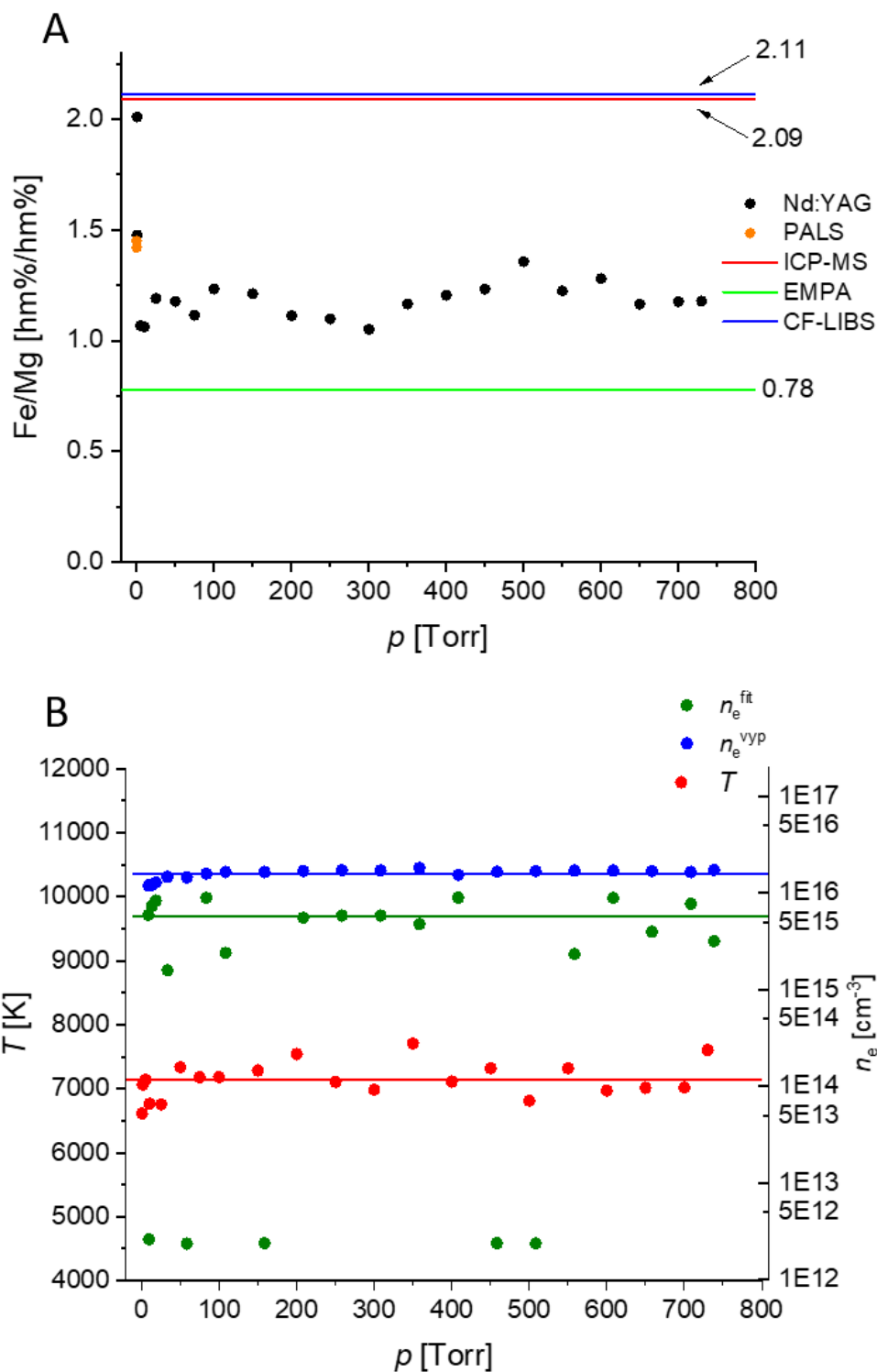
Po těchto úvahách se tak dá předpokládat, že by se výsledky CF-LIBS měly pohybovat mezi hodnotami získanými pomocí ICP-MS a EMPA. Tento předpoklad potvrzují i vlastní experimentální data, jak je vidět na panelu A grafu Obr. 6.23. V publikovaných výsledcích však CF-LIBS metoda velmi podobného poměru Fe/Mg než ICP-MS. Vzhledem k nedostatku informací od autorů daného článku [107] o průběhu a experimentálních podmínkách těchto měření, není možné s jistotou odpově-

dět, proč tomu tak je. Detailnější porovnání abundancí jednotlivých prvků, které byly vypočítány z experimentálních měření s hodnotami uvedenými v literatuře je na Obr. 6.24. Rozdílnost výsledků jednotlivých analýz provedených pro jeden a ten samý meteorit – Porangaba také ilustruje schéma na Obr. 6.25.

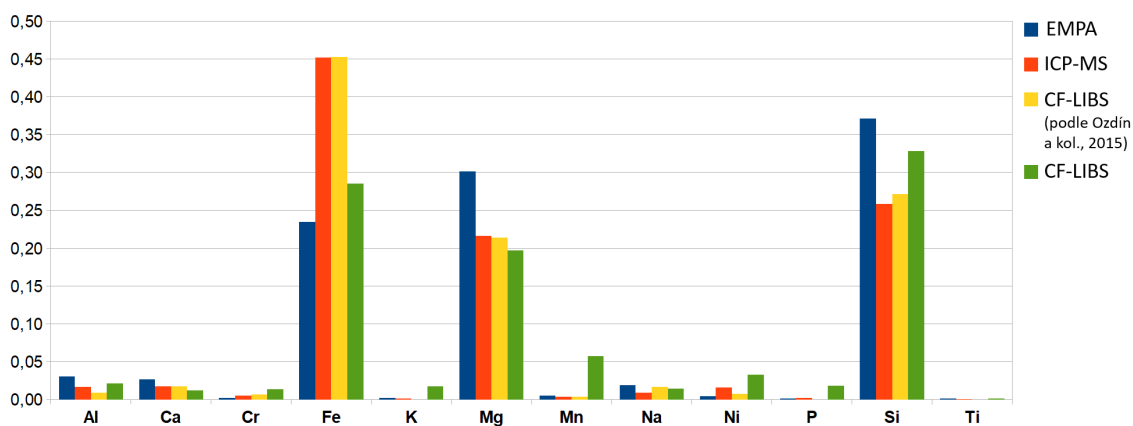
Pro tlak 0,5 Torr bylo s hodnotou hmotnostního poměru Fe/Mg 2,01 dosaženo největší shody s ICP-MS, poté došlo k poklesu a ve zbylém rozsahu tlaků výsledky úzce oscilovaly kolem hodnoty $\sim 1,2$. Nabízí se hned několik možností, jak tuto závislost interpretovat. První možnost je taková, že při nízkých tlacích je dosaženo výrazně vyšší přesnosti CF-LIBS analýzy, a v rozmezí vyšších tlaků již změna tlaku na výsledky CF-LIBS nemá velkou roli a dojde k jakési stabilizaci hodnot. Z další možné interpretace plyne, že vzhledem k heterogenitě meteoritů byl analyzovaný vzorek chudší na železo, nebo bohatší na hořčík, případně obojí zároveň. Vyšší hodnoty u nízkých tlaků jsou pak způsobeny vlivem experimentálních podmínek. Kvantitativní výsledky této série měření pro tlakovou progresi byly ještě srovnány s výsledky CF-LIBS analýzy provedené pomocí terawattového laseru PALS při velmi nízkých tlacích $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ mbar. Výsledné hodnoty pro tato měření, které se pohybovaly kolem $\sim 1,4$ Fe/Mg, jsou také vyneseny v grafu Obr. 6.23. S přihlédnutím k těmto novým datům se tedy zdá pravděpodobnější druhý scénář o heterogenitě vzorku. Jelikož se ale jedná o pilotní výzkum, bude k přesné interpretaci těchto výsledků a provedení průkazných závěrů zapotřebí ještě dalších navazujících měření pro různé typy meteoritů, která budou provedena na UFCH JH s využitím nově sestavené automatizované ablační aparatury. Výzkum se také zaměření na detailní průzkum v oblasti nízkých tlaků.

Pokud navazující výsledky přeci jen prokáží výraznou tlakovou závislost chemického složení, bude to mít poměrně značný význam nejen pro kvantitativní interpretaci spekter meteoritů, ale také například pro budoucí aplikaci této metody pro prospekci rud na asteroidech. Pokud totiž bude známé chování a závislost abundancí na okolním tlaku, bude také možné patřičné škálování a přesnější vyhodnocení kvantitativních výsledků získaných například pomocí vesmírné sondy, která má za úkol mapovat nerostné bohatství v pásu asteroidů.

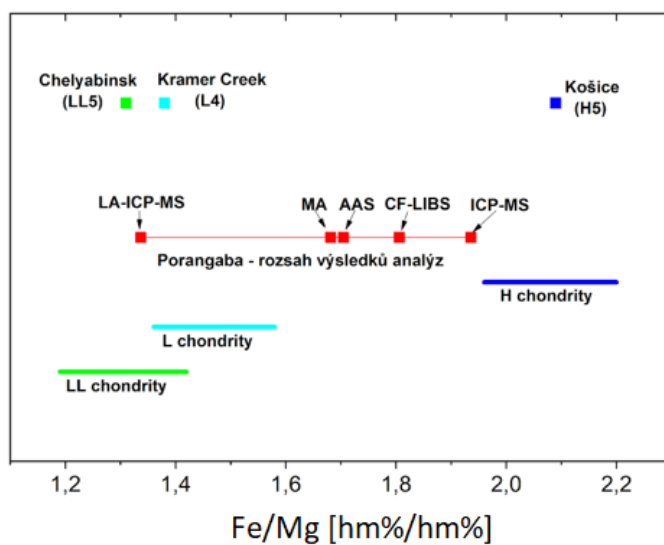
Abychom ověřili složení našeho vzorku meteoritu Košice skutečně nezávislou metodou, byl vzorek odeslán Dr. Báře Drtinové z Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze. Ve stejné laboratoři byly také studovány metodou AAS vzorky meteoritu Porangaba. Tyto výsledky s jistotou ukáží, zda důvodem odchylky naší analýzy od hodnot získaných v předchozí práci [107] není mineralogická odlišnost jednotlivých částí původního meteoritu Košice, který se mohl skládat z různých kusů meziplanetární hmoty, tedy byl jakýmsi „slepencem,“ tělesem v anglosaské literatuře označovaným jako rubble pile (hromada sutí).



Obr. 6.23: **Panel A:** Závislost poměru Fe/Mg meteoritu Košice na tlaku pro laser Nd:YAG a jodový laserový systém PALS v porovnání s publikovanými hodnotami [107] tohoto poměru, které byly získány několika různými analytickými metodami. **Panel B:** Vypočítané teploty plazmatu T společně s elektronovými hustotami získanými z výpočtu (3.13) – n_e^{vyp} a pomocí programu ablator2go – n_e^{fit} . U každé veličiny je vyznačena střední hodnota.



Obr. 6.24: Porovnání publikovaných [107] abundancí prvků pro různé analytické metody pro meteorit Košice s experimentálními výsledky CF-LIBS analýzy představenými v této diplomové práci. Hodnoty abundancí byly pro každou metodu normovány sumou hmotnostních procent všech prvků.



Obr. 6.25: Porovnání výsledných hmotnostních poměrů Fe/Mg meteoritu Porangaba pro různé provedené analýzy (LA-ICP-MS, MA, AAS, CF-LIBS, ICP-MS). Rozsah výsledných hodnot se pohybuje v rozmezí 1.337 (LA-ICP-MS) až 1.936 (ICP-MS). Ke srovnání jsou také vyobrazeny typické rozsahy Fe/Mg poměru pro H, L a LL chondrity [108]. Ke každé chondritické skupině je navíc uveden jeden její zástupce. (Převzato a upraveno z autorčiny publikace [62].)

Prvek	Pozice [nm]	Prvek	Pozice [nm]
Fe I	561,58	Al I	394,45
Fe I	401,46	Al I	309,27
Fe I	361,87	Al I	308,215
Fe I	404,58485	Al I	396,152
Fe I	406,3496	Cr I	357,8704
Fe I	407,14815	Cr I	359,3502
Fe I	358,12	Cr I	360,5345
Fe I	526,9	Cr I	425,4352
Fe I	527,03	Cr I	427,4812
Fe I	526,66	Cr I	520,4498
Fe I	537,15	Cr I	520,6023
Na I	589,10045	Cr I	520,8409
Na I	589,6905	Ni I	305,082
Ca I	422,71005	Ni I	313,411
Ca I	396,85	Ni I	336,957
Ca I	422,67	Ni I	343,356
Mg I	516,84925	Ni I	344,626
Mg I	517,50555	Ni I	345,289
Mg I	518,75735	Ni I	345,847
Mg I	285,2126	Ni I	346,165
Si I	288,16	Ni I	347,254
Si I	243,515	Ni I	349,296
Si I	221,666	Ni I	351,034
Si I	251,6112	Ni I	351,505
Si I	252,4108	Ni I	352,454
Si I	252,8508		

Tab. 6.5: Pozice předvybraných linií použitých při CF-LIBS analýze emisních spekter meteoritu Košice.

Časová progrese emisních spekter

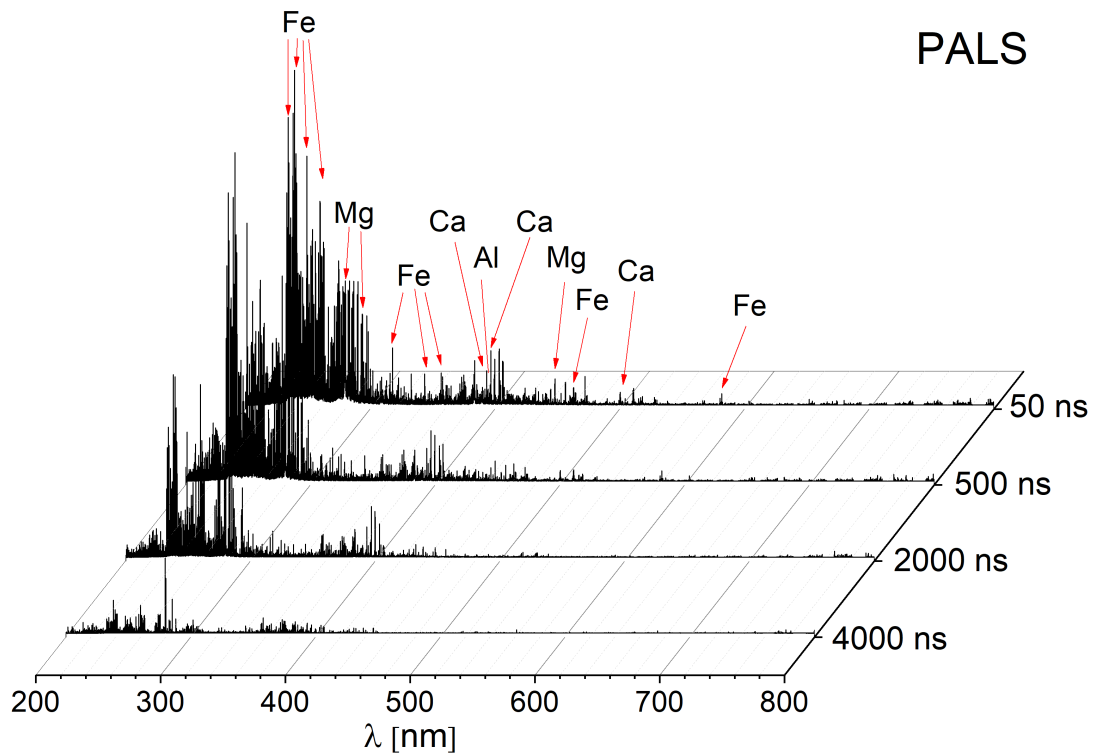
Jak již bylo popsáno v předešlých částech, laserové ablační plazma, a s ním i emisní spektrum, se v čase velmi rychle vyvíjí. Průběh je ale odlišný, než jaké má plazma obklopující vysokorychlostní objekt během jeho sestupu atmosférou. Velmi záhy po interakci laserového svazku se vzorkem vzniká emisní kontinuum, které ale nenese žádnou spektrální informaci.. Dobře rozlišitelné charakteristické emisní linie začínají vystupovat kolem 1–2 μs (viz Obr. 6.26 a 6.27).

Rychlost expanze plazmatu, a tedy i vyhasínání emisních čar, je závislé na tlaku okolního plynu. Za nízkých tlaků (<1 Torr) se plazma rozpíná téměř volně a vnější část se stane chladnější než horké jádro díky energetickým ztrátám. Při vyšších tlacích ($>\sim 1$ Torr) dochází kvůli interakci s atomy a molekulami okolní atmosféry ke zpomalení expanze ablační plumy, čímž dojde k prodloužení doby života emisních čar, které je tak možné pozorovat i po delší čas od laserového pulzu [25].

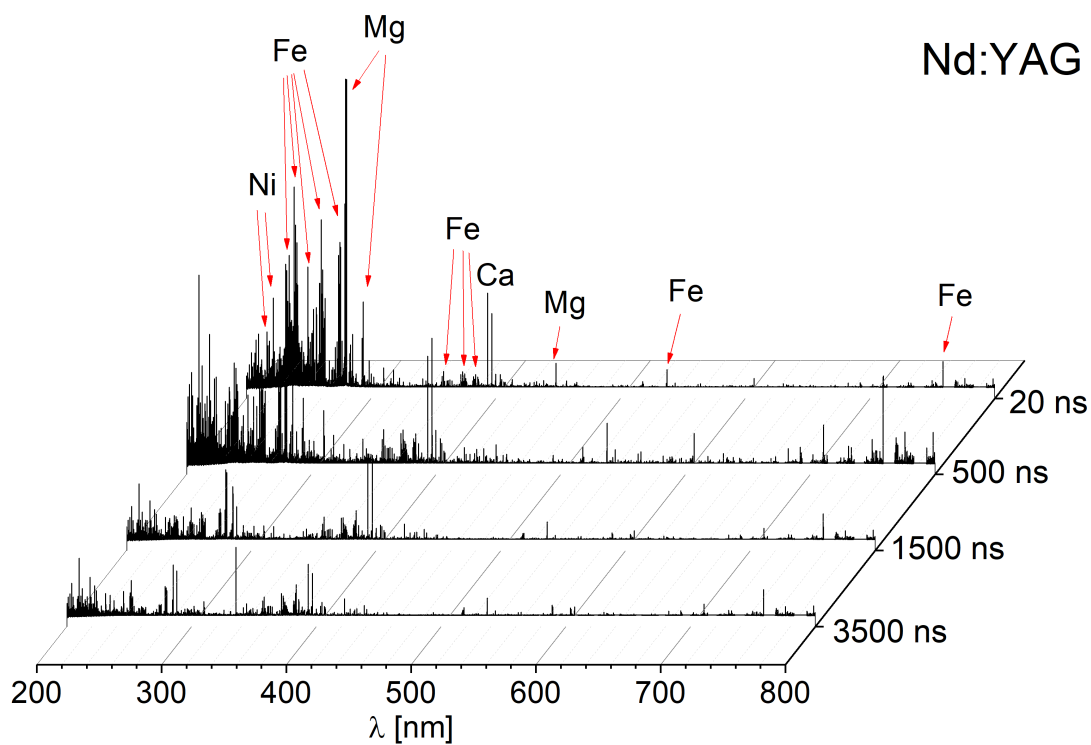
Závislost rychlosti vyhasínání na tlaku byla změřena opět pro rozmezí 0,5 Torr – 730 Torr. Na Obr. 6.29 jsou vyneseny do grafů časové progrese experimentálních intenzit vybraných prvků (Fe, Mg, Si a Ca) pro čtyři různé tlaky z tohoto rozmezí (0,5 Torr, 10 Torr, 300 Torr a 730 Torr). S rostoucím tlakem docházelo k postupnému nárůstu intenzit emisního spektra, přičemž bylo dosaženo nejvyšších hodnot a nejlepšího poměru signálu ku šumu v rozpětí hodnot mezi 5 a 20 Torr. Poté s dále rostoucím tlakem již intenzita i kvalita spekter pomalu klesala. Aby byl patrný tento vývoj emisních čar, byly intenzity v grafu Obr. 6.29 normovány podle maxim jednotlivých prvků tlaku 10 Torr. U vyšších tlaků (300 a 730 Torr) vyka-

zují intenzity u některých prvků pro čas 20 ns po laserovém pulzu vyšších hodnot, než u 10 Torr. Tyto vyšší hodnoty jsou však způsobeny tím, že při vyšších tlacích dochází ke značnějšímu tlakovému rozšíření spektrálních čar (Obr. 6.28), hodnota integrální intenzity daného píku, je potom tedy vyšší.

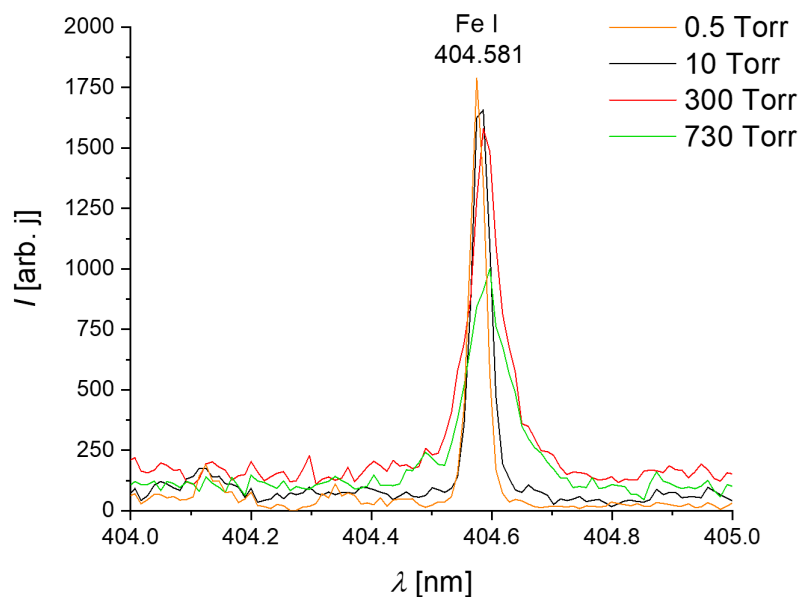
Vyhodnocení emisních intenzit také ukázalo, že během vyhasínání existuje jaká si zamrzlá teplotní rovnováha, jejíž hodnoty jsou ještě společně s elektronovými hustotami také uvedeny v příslušných grafech.



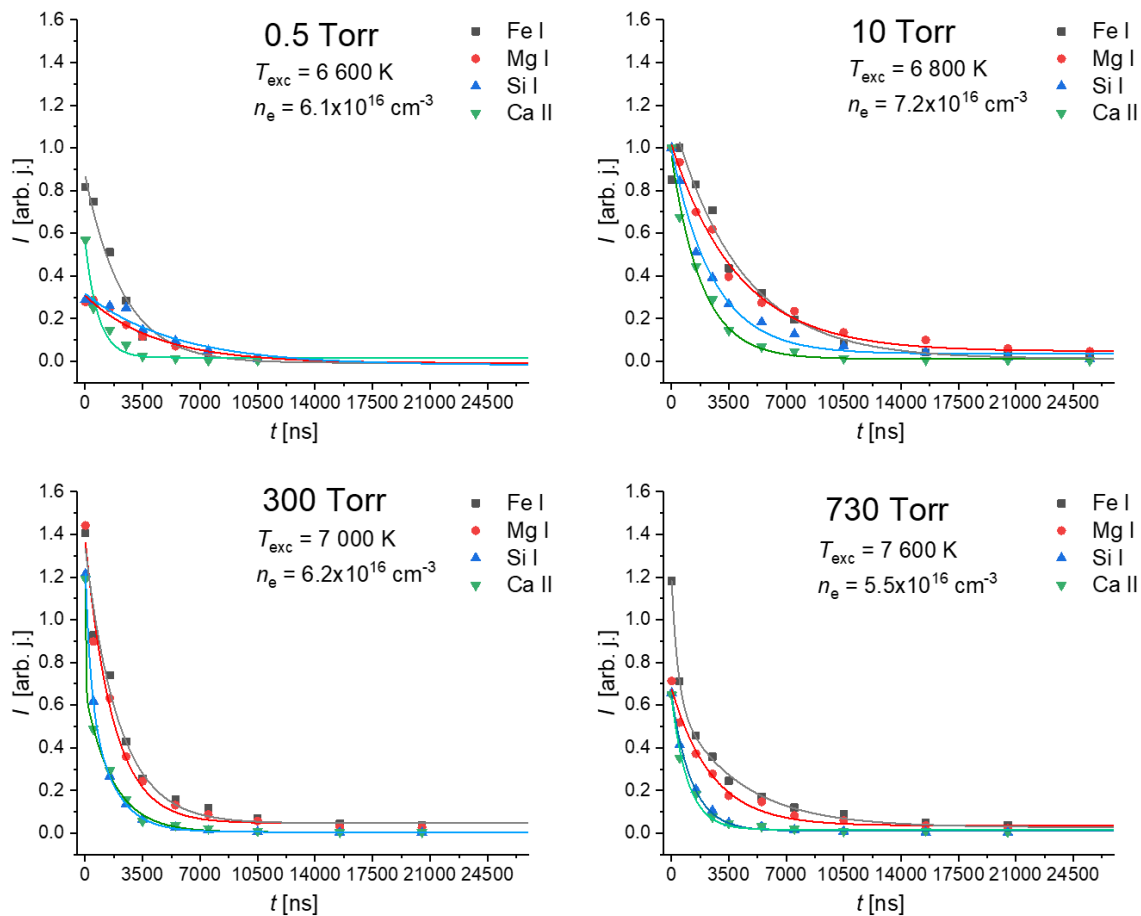
Obr. 6.26: Časový vývoj emisního spektra vzorku meteoritu generovaného pomocí terawattového laseru PALS.



Obr. 6.27: Časový vývoj emisního spektra vzorku meteoritu generovaného pomocí Nd:YAG laseru.



Obr. 6.28: Starkovo rozšíření emisní linie v důsledku zvýšení tlaku okolního plynu.



Obr. 6.29: Časová progresa experimentálních intenzit čtyř reprezentativních prvků (Fe I – 404,581 nm; Mg I – 517,286 nm; Si I – 288,158 nm; Ca II – 393,366 nm) pro čtyři různé okolní tlaky. Pro přehlednost jsou hodnoty fitovány funkcí rozpadu 1. řádu. Tlak 0.5 Torr odpovídá nadmořské výšce ~ 30 km, 10 Torr ~ 25 km, 300 Torr ~ 7 km a 730 Torr ~ 340 m.

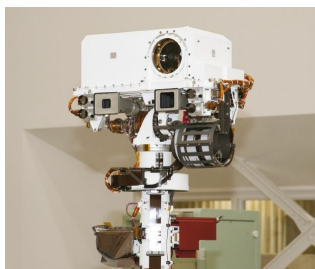
6.4 Výkonové lasery v kosmickém výzkumu

6.4.1 Současné využití

V současné době jsou lasery v kosmickém výzkumu nejčastěji využívány jakou součástí LIBS aparatury. LIBS technologie se díky svým schopnostem in situ, rychle, vzdáleně a bez jakékoliv přípravy vzorku analyzovat cíle i v extrémně nehostinných prostředí stala velmi atraktivní metodou v geochemickém vývoji povrchu ostatních planet.

Nápad o využití LIBS v kosmickém výzkumu je starý již několik desetiletí a byl poprvé představen roku 1992. Se založením NASA programu zaměřeným na výzkum Marsu, úspěšným roverem *Sojourner* v roce 1997 a vzhledem k dalším plánovaným misím započal v laboratořích Los Alamos výzkum a vývoj LIBS pro Mars. Tento počáteční výzkum prokázal několik důležitých detailů, jako je například funkčnost a kalibrovatelnost LIBS za jiných atmosferických podmínek a dostatečná přesnost elementární analýzy při vzdáleném LIBS [109].

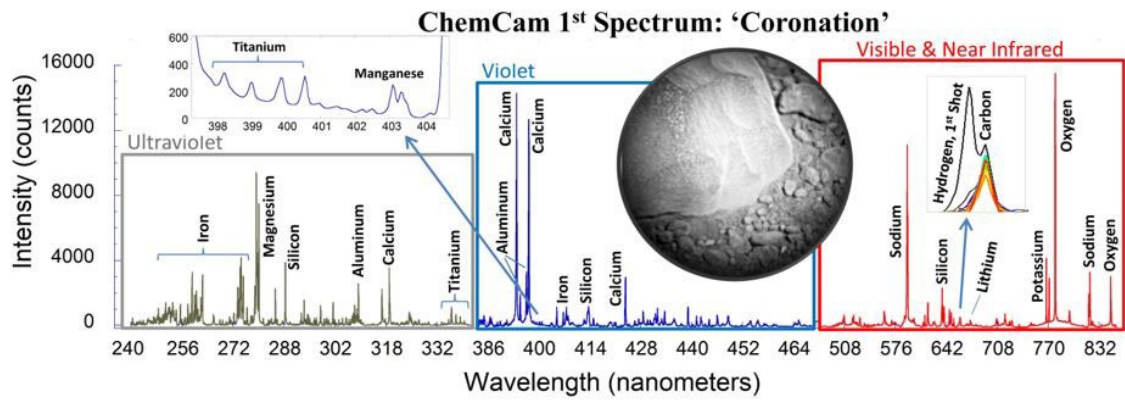
V srpnu roku 2012 na Marsu úspěšně přistál rover *Curiosity*, jehož součástí je LIBS technologie *ChemCam*, která je schopna provádět rychlou elementární analýzu hornin a půd do vzdálenosti 7 metrů od roveru. Díky jednoduchosti dálkového ovládání a schopnosti denně pořídít až na tisíc spekter se stal ChemCam nejčastěji používaným analytickým přístrojem roveru.



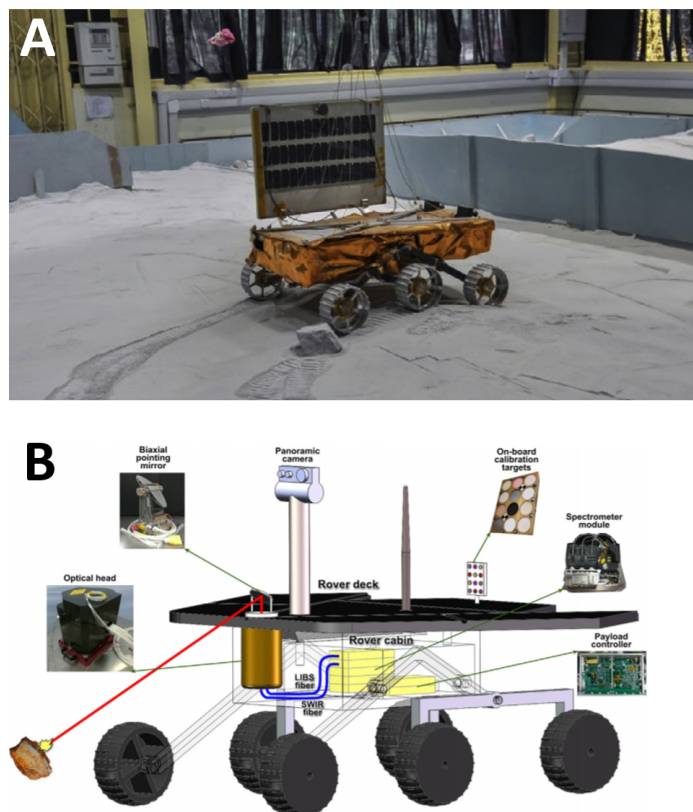
Obr. 6.30: Zařízení ChemCam, které je součástí roveru Curiosity [110].

První vzorek, jehož LIBS spektrum (Obr. 6.31) bylo odesláno roverem Curiosity zpět vědcům do NASA, byl kámen o velikosti pěti a byl později pojmenován jako „Coronation“ (v překladu „Korunovace“). Od té doby bylo naměřeno více než 700 000 LIBS spekter Marsu. Druhou generaci ChemCam představuje zařízení *SuperCam*, které bude doplněné o vzdálenou Ramanovu spektroskopii, infračervenou spektroskopii, mikro barevné zobrazení a LIBS akustické signály [109, 110].

MarsCode je první čínský LIBS nástroj pro detekci materiálu v hlubokém vesmíru a bude součástí marsovského roveru HX-1. Dále si LIBS našlo uplatnění při indické lunární misi Chandrayaan-2, které měla za cíl dopravit rover Pragyan na povrch Měsíce v blízkosti jižního pólu. Bohužel došlo při přistávání ve výšce asi 1 km nad povrchem a mise tak byla neúspěšná [109].



Obr. 6.31: První spektrum naměřené na Marsu roverem Curiosity [111].



Obr. 6.32: Indický rover Pragyan (panel A) a schéma čínského roveru MarsCode (panel B) [109].

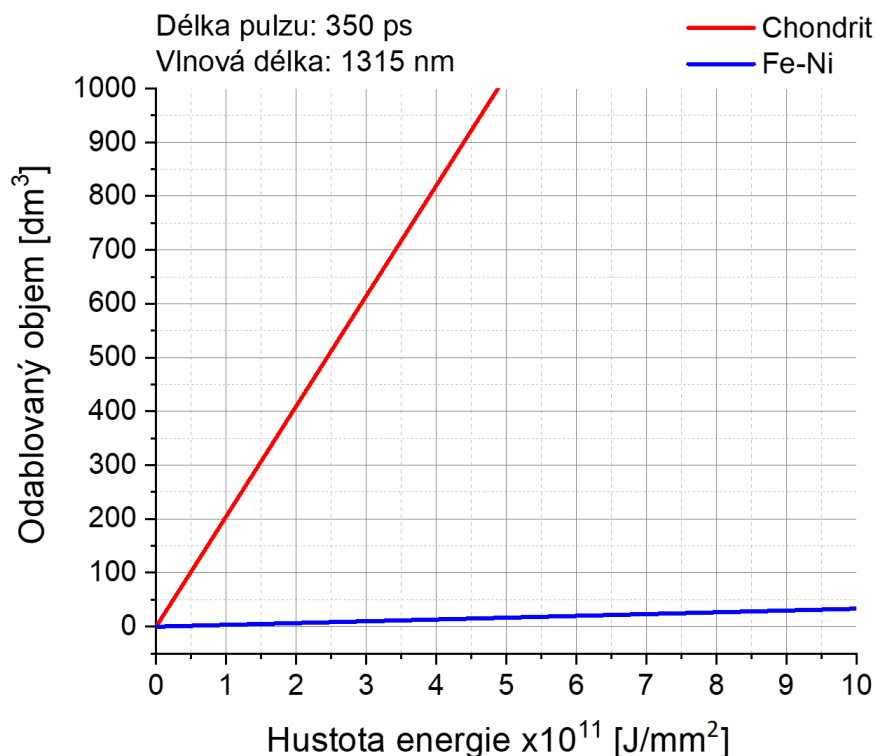
6.4.2 Budoucí aplikace

V budoucnosti, pravděpodobně velmi blízké, bude lidstvo čelit zásadnímu nedostatku nerostných surovin, potřebných pro energetiku (ropa, uhlí, ...), tak i pro moderní techniku (platina, zlato, rhodium, ...). Řešení nedostatku těchto vzácných kovů by mohla představovat těžba asteroidů. Základem pro tuto těžbu ale bude rychlá a relativně levná prospekce rud, podle které bude možné určit, který asteroid bude vhodný k samotné těžbě. Efektivní metodou, která nevyžaduje přímé a velmi náročné přistání sondy na povrchu asteroidu, by mohla být právě spektroskopie laserem indukovaného průrazu. Automatizovaná flotila malých satelitů by například mohla ostřelovat povrch asteroidů pomocí laserů a dálkově zaznamenávat spektra, která by následně posloužila k mapování nerostného bohatství. Tento koncept byl uplatněn například při návrhu sovětské sondy Dva orla pro průzkum Měsíce [112]. Interakční experimenty představené v předchozí části ukazují, že výkonný laser PALS je schopný v případě chondritických vzorků v jednom výstřelu odpařit poměrně velký objem materiálu. Aby však prospekční sonda, která bude v mnohem větší vzdálenosti od analyzovaného tělesa, byla schopná emisní spektrum plazmatu detekovat bude potřeba laserů o mnohonásobně větších výkonech, než jaké jsou dnes ve vesmírném průzkumu využívány právě například v roveru Curiosity. Extrapolace potřebné hustoty energie provedená na základě výsledků popsaných v části 6.2.2, kterou by musel mít pikosekundový PALSu podobný laser, aby dokázal odpařit určitý objem, je na Obr. 6.33. V grafu jsou vyneseny závislostní křivky pro Fe-Ni a chondritický typ meziplanetární hmoty. Jelikož takovýchto energií není pomocí současných technologií ale možné dosáhnout, nelze průběh těchto křivek prozatím detailněji ověřit. Závislost je navíc vynesena pro případ, kdy je pro daný objem odpařen jediným pulzem. Jestliže by bylo cílem dosáhnout daných objemů pomocí multipulzní ablace, byl by průběh křivek jiný. Se zvyšujícím se počtem pulzů dochází totiž ke zpomalení ablace vlivem lokální transformace materiálu a změnám reflektivity povrchu díky např. oxidaci a zdrsnění povrchu pulz od pulzu. Ablovaný objem při velkém počtu pulzů dosáhne tedy jisté saturace [113–115]. Problém z hlediska LIBS analýzy by také například představovala absence jakékoliv atmosféry. Jak vyplývá například i z výsledků popsané v sekci 6.3, při velmi nízkých tlacích není totiž expanze plummy zpomalována a doba trvání plazmatu je tak mnohem kratší, než je tomu u tlaků vyšších.

Další aktuální problém, se kterým se musí vědecká komunita vypořádat a se kterým by mohly výkonové lasery pomoci, je vyčištění nízké oběžné dráhy (často nahrazováno zkratkou LEO z anglického *Low Earth Orbit*). Po více než 40 letech neuvážené činnosti člověka v kosmu se na oběžné dráze ve výšce 400-2000 km nahromadilo značné množství odpadního materiálu o velikosti větší než 1 cm, který má potenciál při srážce s nízkoorbitálními satelity a kosmickými loděmi způsobit fatální poškození. Pro vyčištění LEO by mohly být v budoucnu použity mimo jiné i výkonové lasery. Princip tohoto laserového čištění je takový, že pomocí vysoce výkonného laserového systému umístěném na Zemi dojde k ohřevu a ablací části odpadního materiálu. Tím vznikne plasmový jet, který způsobí zpomalení objektu, což bude mít za následek sestup tělesa do atmosféry, kde dojde k jeho celkovému odpaření [116].

Na podobném principu by se také měla zakládat role laserů v oblasti obrany planety před potenciálně nebezpečnými tělesy, jako jsou blízkozemní planetky a asteroidy (*Near Earth Objects, NEO*). Fokusace laserového paprsku by měla opět za následek ohřev a ablací části povrchu tělesa. Rychlé odpařování materiálu by způsobilo velkou reakční sílu, vytvořil by se tedy jakýsi raketový pohon, který by zapříčinil odklon – změnu orbity asteroidu [117]. Z výsledků interakčních experimentů vyplývá, že pro účel odklonu tělesa na základě reakční síly odpařeného materiálu by byly nejspíše vhodnější lasery s kratší délkou pulzu. U laserů s delšími pulzy dochází mnohem signifikantněji k tavení materiálu místo odpařování, čímž by docházelo ke snižování účinnosti tohoto „raketového pohonu“. Tento problém tavení by byl pak o to závažnější v případě železných asteroidů, jak ukázaly prezentované experimenty. Pro tuto aplikaci by mohly být například také velmi přínosné hodnoty prahové hustoty energie, potřebné k ablací materiálu daných typů meziplanetární hmoty.

S výkonovými lasery se také počítá pro extrasolární mise plánované pod záštitou výzkumného programu Breakthrough Initiatives. Malé vesmírné lodě o hmotnosti v řádech gramů by měly být urychlovány velmi silnými laserovými zdroji na rychlosti dosahující až 25 % rychlosti světla a to ve velmi krátkém čase pouhých několika minut. Při takovýchto rychlostech by mohla sonda dosáhnout nejbližší hvězdný systém *Alpha Centauri* za pouhých 20 let. První fáze tohoto projektu však bude primárně zaměřena na měsíce ve sluneční soustavě – Evropu a Enceladus [118].



Obr. 6.33: Extrapolační křivky potřebných hustot energií jediného pulzu laseru o uvedených parametrech pro ablací daného objemu pro materiál chondritického a Fe-Ni typu. Extrapolace byla provedena na základě výsledků ze sekce 6.2.2.

Závěr

V rámci této diplomové práce bylo ukázáno několik konkrétních aplikací výkonových laserů v oblasti výzkumu meziplanetární hmoty. Experimentální měření představená v této práci byla prováděna pomocí pěti různých laserových systémů – jedového terawattového laseru Asterix (PALS), femtosekundového Ti:SAF laser (PALS), laboratorního Nd:YAG a excimerového ArF laseru (UFCH JH) a diodou čerpaného pevnolátkového laseru Bivoj (HiLASE).

Nejprve bylo prezentováno využití výkonových laserů pro simulaci plazmatu a spekter meteorů. Hlavní výhodou jejich aplikace v laboratorní astrochemii a astrofyzice je to, že představují čistý zdroj energie dodaný přímo do vakuově uzavřené interakční komory a sledovaný systém tak není kontaminovaný jiným materiálem, jako tomu je kupříkladu v případě simulací pomocí vysokorychlostních projektilů. Lasery také v současné době představují jedinou možnost, jak lze experimentálně simulovat některé jevy a parametry spojené s plazmatem meteorů, jako je například vysoko-templotní komponenta meteorického spektra či čelní rázová vlna. Největší nevýhoda těchto experimentů ale leží v odlišných procesech vedoucích k vytvoření plazmatu. Velkou otázkou také stále zůstává, jak simulovat například meteorické stopy vykazující nižší teploty a nižší elektronové hustoty.

Další část diplomové práce byla věnována studiu laserových ablačních kráterů a interakci laserů se vzorky různých druhů meteoritů. Detailní měření elektronovou mikrosondou neodhalila žádné zásadní rozdíly chemického složení a mineralogie vně a uvnitř laserových kráterů. Bylo tedy mimo jiné ověřeno, že při interakci laseru s povrchem meteoritu nedochází k zásadní diferencíální ablaci, což je velmi důležité pro správnost LIBS analýz. Pomocí elektronové mikrosondy bylo také možné zaznamenat přítomnost vzácných kovů, jako je wolfram a některé lanthanoidy, ve vzorcích meteoritů. V návaznosti na tato zjištění budou v budoucnu prováděna měření, která ověří možnosti detekce těchto vzácných prvků pomocí LIBS metody. Analýza ablačních kráterů pomocí 3-D profilometru také ukázala, jak se pro různé typy meteoritů liší trendy závislosti objemu odablovaného materiálu na plošné hustotě energie laserového svazku. Zatímco ablační spoty u chondritických materiálů v případě 350 ps výkonného laseru PALS vykazují i značné neablační poškození jako drolení a odprašování materiálu, Fe-Ni části se ablují velmi neochotně a dochází spíše k tavení a následné ejekci této roztavené hmoty než k samotnému odpařování. Jako další krok této studie bude systematické proměření závislosti odablovaného objemu na plošné hustotě energie jak pro více různých typů meteoritů, tak pro další různé lasery lišící se ve svých parametrech (délka pulzu, vlnová délka, energie).

Jako poslední byla v této práci představena dynamika laserového ablačního plazmatu meteoritu. Pomocí laboratorního Nd:YAG laseru byly proměřeny závislosti výsledků CF-LIBS analýzy na okolním tlaku pro meteorit Košice. Z výsledných hodnot není patrný žádný jasně daný trend, ale tento fakt bude v budoucnu ještě detailněji ověřován v navazujících měřeních. Pro dané tlaky byly také sledovány časové progrese emisních spekter a vliv okolního tlaku na rychlost vyhasínání emisních čar. Tato měření ukázala, že nejlepšího poměru signálu ku šumu a nejdelší doby vyhasínání je dosahováno v rozmezí tlaků 5 až 20 Torr. Tato tlaková progrese také představuje jakousi simulaci sestupu tělesa meziplanetární hmoty zemskou atmosférou.

U představených experimentů a z nich plynoucích výsledků pak byl na závěr diskutován jejich význam a možné využití pro budoucí aplikace výkonových laserů, jako je prospekce a těžba rud na asteroidech či odklon až destrukce potenciálně nebezpečných těles – blízkozemních planetek a asteroidů. Na základě lineární extrapolace výsledků dosažených pro chondritický a kovový materiál meteoritu bylo zjištěno, že pro odpaření zásadnějšího objemu hmoty bude nutný laser dosahující až o osm řádů vyšších plošných energetických hustot, než současný systém PALS. Teoreticky by bylo možné tyto extrémní parametry obejít vysokou repeticí laseru či kombinací více laserových systémů, např. baterie velmi výkonných vláknových laserů, jak je předpokládáno v některých studiích. Je možné, že v budoucnu bude dostupné technické řešení například na bázi obrovského panelu s $10\,000 \times 10\,000$ lasery každý o výkonu PALSu. Stejně jako si lidé v 19. století mohli těžko představit, že ve vlastním telefonu do kapsy budou mít fotoaparát a v něm čip s desítky milionů malých „fotočlánků“. Naše interakční experimenty s reálnými vzorky meteoritů nicméně jasně ukazují extrémní nároky na jakýkoliv laser, který by mohl být využit pro účely zneškodnění blízkozemních objektů, prospekci a další výkonové aplikace v oblasti kosmonautiky. Technické provedení takového laserového systému, který bude splňovat námi extrapolované parametry, budou předmětem další diskuze. V každém případě se však bude jednat o pouhou vizi daleké budoucnosti.

Literatura

- [1] EINSTEIN, Albert. Zur Quantentheorie der Strahlung. *Mitteilungen der Physikalischen Gesellschaft Zürich*. Zürich, 1916, **18**, 47–62.
- [2] HUGHES, Scott A. Gravitational waves from extreme mass ratio inspirals: challenges in mapping the spacetime of massive, compact objects. *Classical and Quantum Gravity*. 2001, **18**(19), 4067-4073. DOI: 10.1088/0264-9381/18/19/314. ISSN 0264-9381. Dostupné také z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0264-9381/18/19/314>
- [3] ABBOTT, B.P., R. ABBOTT, T. D. ABBOTT, et al. Results of the deepest all-sky survey for continuous gravitational waves on LIGO S6 data running on the Einste@Home volunteer distributed computing project. *Physical Review D*. 2016, **94**(10). DOI: 10.1103/PhysRevD.94.102002. ISSN 2470-0010. Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevD.94.102002>
- [4] STARK, Glenn. Light. In: *Encyclopædia Britannica* [online]. Chicago: Encyclopædia Britannica, 2020 [cit. 2020-06-15]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/light>
- [5] WLODARCZAK, G. Rotational spectroscopy and astrochemistry. *Journal of Molecular Structure*. 1995, **347**, 131-142. DOI: 10.1016/0022-2860(95)08541-3. ISSN 00222860. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022286095085413>
- [6] SPITZER, Lyman. THE BEGINNINGS AND FUTURE OF SPACE ASTRONOMY. *American Scientist*. 1962, **50**(30), 473-484. Dostupné také z: www.jstor.org/stable/27838468
- [7] Tabulky → spektrum. In: *Aldebaran* [online]. Praha: AGA [cit. 2020-06-15]. Dostupné z: https://www.aldebaran.cz/tabulky/tb_spektrum.php
- [8] MICHELSON, P F, W B ATWOOD a S RITZ. Fermi Gamma-ray Space Telescope: high-energy results from the first year. *Reports on Progress in Physics*. 2010, **73**(7). DOI: 10.1088/0034-4885/73/7/074901. ISSN 0034-4885. Dostupné také z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0034-4885/73/7/074901>

- [9] WEISSKOPF, Martin C., Harvey D. TANANBAUM, Leon P. VAN SPEYBROECK, Stephen L. O'DELL, Joachim E. TRUEMPER a Bernd ASCHENBACH. Chandra X-ray Observatory (CXO). *X-Ray Optics, Instruments, and Missions III*. 2000 , 2-16. DOI: 10.1117/12.391545. Dostupné také z: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=899821>
- [10] SCOVILLE, N., R. G. ABRAHAM, H. AUSSEL, et al. COSMOS: Hubble Space Telescope Observations. *The Astrophysical Journal Supplement Series*. 2007, **172**(1). DOI: 10.1086/516580. ISSN 0067-0049. Dostupné také z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/516580>
- [11] WRIGHT, Edward L., Peter R. M. EISENHARDT, Amy K. MAINZER, et al. THE WIDE-FIELD INFRARED SURVEY EXPLORER (WISE): MISSION DESCRIPTION AND INITIAL ON-ORBIT PERFORMANCE. *The Astronomical Journal*. 2010, **140**(6). DOI: 10.1088/0004-6256/140/6/1868. ISSN 0004-6256. Dostupné také z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0004-6256/140/6/1868>
- [12] WERNER, M. W., T. L. ROELLIG, F. J. LOW, et al. The Spitzer Space Telescope Mission. *The Astrophysical Journal Supplement Series*. 2004, **154**(1), 1-9. DOI: 10.1086/422992. ISSN 0067-0049. Dostupné také z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/422992>
- [13] HAVLÍČEK, Vavřinec. Temný vodíkový oblak v kupě galaxií v Panně. *Aldebaran bulletin* [online]. AGA, 2005, **3**(19) [cit. 2020-07-28]. ISSN 1214-1674. Dostupné z: https://www.aldebaran.cz/bulletin/2005_19_dar.php
- [14] HAKEN, Hermann a Hans Christoph WOLF. Quantum Mechanics of the Hydrogen Atom. *The Physics of Atoms and Quanta*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1994, s. 149-166. ISBN 978-3-642-97569-1
- [15] Elektronová struktura látek. In: *Základní kurz fyziky pro distanční studium* [online]. Praha: Katedra fyziky povrchů a plazmatu MFF UK, 2019 [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/www/fyzika.html
- [16] SHELTON, Robin. Hydrogen energy level diagram. In: *The University of Georgia: Department of Physics & Astronomy* [online]. [cit. 2020-07-26]. Dostupné z: <https://www.physast.uga.edu/~rls/1020/ch4/elevels.jpg>
- [17] JACOBY, George H. a Robin CIARDULLO. Chemical Abundances of Planetary Nebulae in the Bulge and Disk of M31. *The Astrophysical Journal*. 1999, **515**(1), 169-190. DOI: 10.1086/307024. ISSN 0004-637X. Dostupné také z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/307024>
- [18] ATKINS, Peter a Julio DE PAULA. *Physical Chemistry: Thermodynamics, Structure, and Change*. Tenth Edition. Oxford: Oxford University Press, 2014. ISBN 1-4292-9019-6.

- [19] WOOD, P. L., P. F. L. MAXTED, B. SMALLEY a N. IRO. Transmission spectroscopy of the sodium 'D' doublet in WASP-17b with the VLT. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. 2011, **412**(4), 2376-2382. DOI: 10.1111/j.1365-2966.2010.18061.x. ISSN 00358711. Dostupné také z: <https://academic.oup.com/mnras/article-lookup/doi/10.1111/j.1365-2966.2010.18061.x>
- [20] NAVE, R. Sodium Energy Levels. In: *HyperPhysics* [online]. Atlanta, 2016 [cit. 2020-07-26]. Dostupné z: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/sodium.html>
- [21] SNELLEN, I. A. G., S. ALBRECHT, E. J. W. DE MOOIJ a R. S. LE POOLE. Ground-based detection of sodium in the transmission spectrum of exoplanet HD209458b. *Astronomy & Astrophysics*. 2008, **487**(1), 357-362. DOI: 10.1051/0004-6361:200809762. ISSN 0004-6361. Dostupné také z: <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361:200809762>
- [22] CHARBONNEAU, David, Timothy M. BROWN, Robert W. NOYES a Ronald L. GILLILAND. Detection of an Extrasolar Planet Atmosphere. *The Astrophysical Journal*. 2002, **568**(1), 377-384. DOI: 10.1086/338770. ISSN 0004-637X. Dostupné také z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/338770>
- [23] SCHANDA, Erwin. *Physical Fundamentals of Remote Sensing*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1986. DOI: 10.1007/978-3-642-48733-0. ISBN 978-3-642-48733-0.
- [24] THAKUR, Surya N. Atomic emission spectroscopy. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Second Edition*. Amsterdam: Elsevier, 2020, s. 23-40. DOI: 10.1016/B978-0-12-818829-3.00002-2. ISBN 9780128188293. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128188293000022>
- [25] SINGH, Jagdish a Surya THAKUR. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Amsterdam: Elsevier, 2007. ISBN 9780444517340.
- [26] HILBORN, Robert C. Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that. *American Journal of Physics*. 1982, **50**(11), 982-986. DOI: 10.1119/1.12937. ISSN 0002-9505. Dostupné také z: <http://aapt.scitation.org/doi/10.1119/1.12937>
- [27] CORNEY, Alan. *Atomic and Laser Spectroscopy*. Oxford: Clarendon Press, 1977. ISBN 9780199211456.
- [28] CAGNAC, Bernard a Jean Claude PEBAY-PEYROULA. *Modern Atomic Physics: Fundamental Principles*. London: The Macmillan Press, 1975. ISBN 0470129204.
- [29] COWAN, R. D. a G. H. DIEKE. Self-Absorption of Spectrum Lines. *Reviews of Modern Physics*. 1948, **20**(2), 418-455. DOI: 10.1103/RevModPhys.20.418.

ISSN 0034-6861. Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.20.418>

- [30] PEACH, G. The width of spectral lines. *Contemporary Physics*. 1975, **16**(1), 17-34. DOI: 10.1080/05107517508228028. ISSN 0010-7514. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/05107517508228028>
- [31] KUNZE, Hans-Joachim. *Introduction to Plasma Spectroscopy*. Berlin: Springer-Verlag, 2009. ISBN 978-3-642-02232-6.
- [32] NOLL, Reinhard. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Berlin: Springer-Verlag, 2012. ISBN 978-3-642-20667-2.
- [33] MIZIOLEK, Andrzej W., Vincenzo PALLESCHI a Israel. SCHECHTER. *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications*. New York: Cambridge University Press, 2006. DOI: 10.1017/CBO9780511541261. ISBN 05-218-5274-9.
- [34] CREMERS, David A. a Leon J. RADZIEMSKI. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Chichester: Wiley, 2013. DOI: 10.1002/9781118567371. ISBN 9781119971122.
- [35] RADZIEMSKI, Leon J. From LASER to LIBS, the path of technology development. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2002, **57**(7), 1109-1113. DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00052-6. ISSN 05848547. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854702000526>
- [36] PETRAKIEW, A., G. DIMITROW, S. BELTSCHEW a N. NIKOLOV. Mikrospektraluntersuchungen des Meteoriten Pawel Article. *Jenaer Rundschau*. 1972, **17**(1), 21-23.
- [37] Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: How it works. *Applied photonics* [online]. Skipton (North Yorkshire), 2015 [cit. 2020-05-02]. Dostupné z: http://www.appliedphotonics.co.uk/Libs/about_libs.htm
- [38] KULHÁNEK, Petr. *Úvod do teorie plazmatu*. Praha: AGA, 2011. ISBN 978-80904582-2-2.
- [39] FUJIMOTO, Takashi. *Plasma Spectroscopy*. Oxford (United Kingdom): Oxford University Press, 2004. ISBN 9780198530282.
- [40] MAO, Samuel S., Xianglei MAO, Ralph GREIF a Richard E. RUSSO. Dynamics of an air breakdown plasma on a solid surface during picosecond laser ablation. *Applied Physics Letters*. 2000, **76**(1), 31-33. DOI: 10.1063/1.125646. ISSN 0003-6951. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.125646>
- [41] ANABITARTE, F., A. COBO a J. M. LOPEZ-HIGUERA. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges. *ISRN Spectroscopy*. 2012, **2012**, 1-12. DOI: 10.5402/2012/285240. ISSN 2090-8776. Dostupné také z: <https://www.hindawi.com/archive/2012/285240/>

- [42] BALAZS, Laszlo., Renaat. GIJBELS a Akos. VERTES. Expansion of laser-generated plumes near the plasma ignition threshold. *Analytical Chemistry*. 2002, **63**(4), 314-320. DOI: 10.1021/ac00004a004. ISSN 0003-2700. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00004a004>
- [43] YU, Jin, Qianli MA, Vincent MOTTO-ROS, Wenqi LEI, Xiaochun WANG a Xueshi BAI. Generation and expansion of laser-induced plasma as a spectroscopic emission source. *Frontiers of Physics*. 2012, **7**(6), 649-669. DOI: 10.1007/s11467-012-0251-2. ISSN 2095-0462. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11467-012-0251-2>
- [44] ARNOLD, N., J. GRUBER a J. HEITZ. Spherical expansion of the vapor plume into ambient gas: an analytical model. *Applied Physics A*. 1999, **69**(S1), S87-S93. DOI: 10.1007/s003399900183. ISSN 0947-8396. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s003399900183>
- [45] SEDOV, Leonid I. *Similarity and Dimensional Methods in Mechanics*. 10th Edition. Boca Raton: CRC Press, 1993. ISBN 9780849393082.
- [46] RAI, V.N. a Surya N. THAKUR. Physics and dynamics of plasma in laser-induced breakdown spectroscopy. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Second Edition*. Amsterdam: Elsevier, 2020, s. 71-106. DOI: 10.1016/B978-0-12-818829-3.00004-6. ISBN 9780128188293. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128188293000046>
- [47] OCHKIN, Vladimir N. *Spectroscopy of Low Temperature Plasma*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. ISBN 9783527407781.
- [48] CREMERS, David A. a Rosemarie C. CHINNI. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy—Capabilities and Limitations. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2009, **44**(6), 457-506. DOI: 10.1080/05704920903058755. ISSN 0570-4928. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/05704920903058755>
- [49] TOGNONI, E., G. CRISTOFORRETTI, S. LEGNAIOLI a V. PALLESCHI. Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2010, **65**(1), 1-14. DOI: 10.1016/j.sab.2009.11.006. ISSN 05848547. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854709003553>
- [50] HORŇÁČKOVÁ, Michaela, Jozef PLAVČAN, Jozef RAKOVSKÝ, Vladimír PORUBČAN, Daniel OZDÍN a Pavel VEIS. Calibration-free laser induced breakdown spectroscopy as an alternative method for found meteorite fragments analysis. *The European Physical Journal Applied Physics*. 2014, **66**(1). DOI: 10.1051/epjap/2014130465. ISSN 1286-0042. Dostupné také z: <http://www.epjap.org/10.1051/epjap/2014130465>
- [51] CRISTOFORRETTI, G., A. DE GIACOMO, M. DELL'AGLIO, S. LEGNAIOLI, E. TOGNONI, V. PALLESCHI a N. OMENETTO. Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the

- McWhirter criterion. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2010, **65**(1), 86-95. DOI: 10.1016/j.sab.2009.11.005. ISSN 05848547. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854709003541>
- [52] CIUCCI, A., M. CORSI, V. PALLESCHI, S. RASTELLI, A. SALVETTI a E. TOGNONI. New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 2016, **53**(8), 960-964. DOI: 10.1366/0003702991947612. ISSN 0003-7028. Dostupné také z: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1366/0003702991947612>
- [53] SAFI, Ali, S. Hassan TAVASSOLI, Gabriele CRISTOFORETTI, Stefano LEGNAIOLI, Vincenzo PALLESCHI, Fatemeh REZAEI a Elisabetta TOGNONI. Determination of excitation temperature in laser-induced plasmas using columnar density Saha-Boltzmann plot. *Journal of Advanced Research*. 2019, **18**, 1-7. DOI: 10.1016/j.jare.2019.01.008. ISSN 20901232. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2090123219300098>
- [54] RUBIN, Alan E. a Jeffrey N. GROSSMAN. Meteorite and meteoroid: new comprehensive definitions. *Meteoritics and Planetary Science* [online]. 2010, **45**(1), 114-120 [cit. 2018-06-30]. DOI: 10.1111/j.1945-5100.2009.01009.x. ISSN 10869379. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1945-5100.2009.01009.x>
- [55] KAISER, T.R. Meteors and the abundance of interplanetary matter. *Space Science Reviews* [online]. 1963, **1**(3), 554-575 [cit. 2018-06-30]. DOI: 10.1007/BF00225272. ISSN 0038-6308. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00225272>
- [56] BELTON, M. J. S. *Mitigation of hazardous comets and asteroids*. New York: Cambridge University Press, 2004. ISBN 05-218-2764-7.
- [57] CEPLECHA, Zdeněk, Jiří BOROVIČKA, W. Graham ELFORD, Douglas O. REVELLE, Robert L. HAWKES, Vladimír PORUBČAN a Miloš ŠIMEK. Meteor Phenomena and Bodies. *Space Science Reviews*. 1998, **84**(3/4), 327-471. DOI: 10.1023/A:1005069928850. ISSN 00386308. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1005069928850>
- [58] LAURETTA, Dante S. a Harold Y. MCSWEEN JR., ed. *Meteorites and the Early Solar System II*. 2nd edition. Tucson, Arizona: University of Arizona Press, 2006. ISBN 0816525625.
- [59] KULHÁNEK, P., I. HAVLÍČEK, J. ROZEHNAL a D. BŘEŇ. Astrofyzika: Sluneční soustava. *Aldebaran* [online]. Praha: AGA, 2018 [cit. 2020-06-24]. Dostupné z: <https://www.aldebaran.cz/astrofyzika/sunsystem/>
- [60] JPL Small-Body Database Search Engine. *Solar System Dynamics* [online]. NASA Jet Propulsion Laboratory [cit. 2020-07-29]. Dostupné z: https://ssd.jpl.nasa.gov/sbdb_query.cgi

- [61] TEDESCO, Edward F. a François-Xavier DESERT. The [ITAL]Infrared Space Observatory[/ITAL] Deep Asteroid Search. *The Astronomical Journal*. 2002, **123**(4), 2070-2082. DOI: 10.1086/339482. ISSN 00046256. Dostupné také z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/339482>
- [62] FERUS, Martin, Lukáš PETERA, Jakub KOUKAL, et al. Elemental composition, mineralogy and orbital parameters of the Porangaba meteorite. *Icarus*. 2020, 341. DOI: 10.1016/j.icarus.2020.113670. ISSN 00191035. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103518305876>
- [63] Seznam meteoritů s rodokmenem. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-07-30]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Seznam_meteorit%C5%AF_s_rodokmenem
- [64] WASSON, John T. *Meteorites: Classification and Properties*. Berlin: Springer-Verlag, 1974. ISBN 978-3-642-65865-5.
- [65] LEWIS, John. *Physics and Chemistry of the Solar System*. 2nd Edition. Burlington: Elsevier Academic Press, 2004. ISBN 9780124467446.
- [66] JONES, Barrie W. *Discovering the Solar System*. 2nd Edition. Chichester: Wiley, 2007. ISBN 978-0-470-01831-6.
- [67] KROT, A.N., K. KEIL, E.R.D. SCOTT, C.A. GOODRICH a M.K. WEISBERG. Classification of Meteorites and Their Genetic Relationships. *Treatise on Geochemistry*. Second Edition. Amsterdam: Elsevier, 2014, s. 1-63. DOI: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00102-9. ISBN 9780080983004. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080959757001029>
- [68] YAVNEL, A. A. Classification of Meteorites According to Their Chemical Composition. *International Geology Review*. 2009, **2**(5), 380-396. DOI: 10.1080/00206816009473575. ISSN 0020-6814. Dostupné také z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00206816009473575>
- [69] WETHERILL, George W. a Conel M.O'D. ALEXANDER. Meteorite. *Encyclopædia Britannica* [online]. Chicago: *Encyclopædia Britannica*, 2019 [cit. 2020-06-24]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/meteorite>
- [70] BISCHOFF, Addi. Meteorite classification and the definition of new chondrite classes as a result of successful meteorite search in hot and cold deserts. *Planetary and Space Science*. 2001, **49**(8), 769-776. DOI: 10.1016/S0032-0633(01)00026-5. ISSN 00320633. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032063301000265>
- [71] CLOUTIS, Edward A., Matthew R.M. IZAWA a Pierre BECK. Reflectance Spectroscopy of Chondrites. *Primitive Meteorites and Asteroids: Physical,*

- Chemical and Spectroscopic Observations Paving the Way to Exploration*. Amsterdam: Elsevier, 2018, s. 273-343. DOI: 10.1016/B978-0-12-813325-5.00004-5. ISBN 9780128133255. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128133255000045>
- [72] NORTON, O. Richard a Lawrence A. CHITWOOD. *Field Guide to Meteors and Meteorites*. London: Springer-Verlag, 2008. ISBN 978-1-84800-156-5.
- [73] TAKEDA, Hiroshi. Chapter 26. Origin of Achondrites. *Progress of Theoretical Physics Supplement*. 1988, **96**(10), 304-319. DOI: 10.1143/PTPS.96.304. ISSN 0375-9687. Dostupné také z: <https://academic.oup.com/ptps/article-lookup/doi/10.1143/PTPS.96.304>
- [74] KOROTEV, Randy L. Lunar geochemistry as told by lunar meteorites. *Geochemistry*. 2005, **65**(4), 297-346. DOI: 10.1016/j.chemer.2005.07.001. ISSN 00092819. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009281905000498>
- [75] POPOVA, Olga. Meteoroid ablation models. *Earth, Moon, and Planets*. 2006, **95**(1-4), 303-319. DOI: 10.1007/s11038-005-9026-x. ISSN 0167-9295. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11038-005-9026-x>
- [76] Royal Society. Obituary Notices of Fellows Deceased. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1908, **80**(542), i-xxxviii. DOI: 10.1098/rspa.1908.0047. ISSN 1364-5021. Dostupné také z: <http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.1908.0047>
- [77] RENDTEL, Jürgen. *Handbook for Photographic Meteor Observations*. Edgem: IMO, 2002. ISBN 2-87355-002-3.
- [78] TORS, Steven a Wayne ORCHISTON. Peter Millman and the study of meteor spectra at Harvard University. *Journal of Astronomical History and Heritage*. 2009, **12**(3), 211-223. ISSN 1440-2807.
- [79] DYRUD, L. P., K. DENNEY, S. CLOSE, M. OPPENHEIM, J. CHAU a L. RAY. Meteor velocity determination with plasma physics. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2004, **4**(3), 817-824. DOI: 10.5194/acp-4-817-2004. ISSN 1680-7324. Dostupné také z: <http://www.atmos-chem-phys.net/4/817/2004/>
- [80] MCCORD, Thomas B., John MORRIS, David PERSING, Edward TAGLI AFERRI, Cliff JACOBS, Richard SPALDING, LouAnn GRADY a Ronald SCHMIDT. Detection of a meteoroid entry into the Earth's atmosphere on February 1, 1994. *Journal of Geophysical Research*. 1995, **100**(E2), 259-274. DOI: 10.1029/94JE02802. ISSN 0148-0227. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1029/94JE02802>
- [81] YEOMANS, Donald K., BELTON, Michael J. S., Thomas H. MORGAN a Nalin H. SAMARASINHA, ed. *Mitigation of Hazardous Comets and Asteroids*. Cambridge: Cambridge University Press;, 2004. ISBN 0-521-82764-7.

- [82] GIRIN, Oleksandr G. A hydrodynamic mechanism of meteor ablation. *A&A* [online]. 2017, 606 [cit. 2020-06-29]. DOI: 10.1051/0004-6361/201629560. ISSN 0004-6361. Dostupné z: <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201629560>
- [83] BOROVIČKA, Jiří, Pavel SPURNÝ a Lukáš SHRBENÝ. Two Strengths of Ordinary Chondritic Meteoroids as Derived from Their Atmospheric Fragmentation Modeling. *The Astronomical Journal*. 2020, **160**(1). DOI: 10.3847/1538-3881/ab9608. ISSN 1538-3881. Dostupné také z: <https://iopscience.iop.org/article/10.3847/1538-3881/ab9608>
- [84] TABETAH, M. E. a H. J. MELOSH. Air penetration enhances fragmentation of entering meteoroids. *Meteoritics & Planetary Science*. 2018, **53**(3), 493-504. DOI: 10.1111/maps.13034. ISSN 10869379. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/maps.13034>
- [85] HERGARTEN, S. a T. KENKMANN. The number of impact craters on Earth: Any room for further discoveries? *Earth and Planetary Science Letters*. 2015, **425**, 187-192. DOI: 10.1016/j.epsl.2015.06.009. ISSN 0012821X. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X15003659>
- [86] JENNISKENS, Peter. *Meteor Showers and Their Parent Comets*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. ISBN 978-0-521-85349-1.
- [87] BRONSHTEN, Vitalij Aleksandrovich. *Physics of Meteoric Phenomena*. Dordrecht: D. Reidel Publishing Co., 1983. ISBN 978-94-009-7224-7.
- [88] VOJÁČEK, V., J. BOROVIČKA, P. KOTEN, P. SPURNÝ a R. ŠTORK. Catalogue of representative meteor spectra. *Astronomy & Astrophysics*. 2015, **580**(A67). DOI: 10.1051/0004-6361/201425047. ISSN 0004-6361. Dostupné také z: <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201425047>
- [89] BOROVIČKA, Jiří. Two components in meteor spectra. *Planetary and Space Science*. 1994, **42**(2), 145-150. DOI: 10.1016/0032-0633(94)90025-6. ISSN 00320633. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032063394900256>
- [90] JENNISKENS, Peter, Christophe O. LAUX, Michael A. WILSON a Emily L. SCHALLER. The Mass and Speed Dependence of Meteor Air Plasma Temperatures. *Astrobiology*. 2004, **4**(1), 81-94. DOI: 10.1089/153110704773600258. ISSN 1531-1074. Dostupné také z: <http://www.liebertpub.com/doi/10.1089/153110704773600258>
- [91] Echelle Spectrograph Overview | Flexible Spectroscopy Tool. *Andor - Oxford Instruments* [online]. Belfast [cit. 2020-07-11]. Dostupné z: <https://andor.oxinst.com/learning/view/article/echelle-spectrographs-a-flexible-tool-for-spectroscopy>
- [92] SILBER, Elizabeth A., Mark BOSLOUGH, Wayne K. HOCKING, Maria GRITSEVICH a Rodney W. WHITAKER. Physics of meteor generated shock waves in the Earth's atmosphere – A review. *Advances in*

- Space Research*. 2018, **62**(3), 489-532. DOI: 10.1016/j.asr.2018.05.010. ISSN 02731177. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S027311771830406X>
- [93] FOSCHINI, Luigi. On the interaction of radio waves with meteoric plasma. *Astronomy and Astrophysics*. 1999, **341**, 634-639.
- [94] JENNISKENS, P. Quantitative meteor spectroscopy: Elemental abundances. *Advances in Space Research*. 2007, **39**(4), 491-512. DOI: 10.1016/j.asr.2007.03.040. ISSN 02731177. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0273117707002633>
- [95] VOJÁČEK, V., J. BOROVIČKA, P. KOTEN, P. SPURNÝ a R. ŠTORK. Catalogue of representative meteor spectra. *Astronomy and Astrophysics*. 2015, **580**. DOI: 10.1051/0004-6361/201425047. ISSN 0004-6361. Dostupné také z: <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201425047>
- [96] FERUS, M., P. KUBELÍK, L. PETERA, et al. Main spectral features of meteors studied using a terawatt-class high-power laser. *Astronomy & Astrophysics* 2019, **630**. DOI: 10.1051/0004-6361/201935816. ISSN 0004-6361. Dostupné také z: <https://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201935816>
- [97] LIBOUREL, Guy, Akiko M. NAKAMURA, Pierre BECK, et al. Hypervelocity impacts as a source of deceiving surface signatures on iron-rich asteroids. *Science Advances*. 2019, **5**(8). DOI: 10.1126/sciadv.aav3971. ISSN 2375-2548. Dostupné také z: <https://advances.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/sciadv.aav3971>
- [98] LOEHLE, Stefan, Fabian ZANDER, Tobias HERMANN, et al. Experimental Simulation of Meteorite Ablation during Earth Entry Using a Plasma Wind Tunnel. *The Astrophysical Journal*. 2017, **837**(2). DOI: 10.3847/1538-4357/aa5cb5. ISSN 1538-4357. Dostupné také z: <https://iopscience.iop.org/article/10.3847/1538-4357/aa5cb5>
- [99] RUBIN, Alan E. Mineralogy of meteorite groups. *Meteoritics & Planetary Science*. 1997, **32**(2), 231-247. DOI: 10.1111/j.1945-5100.1997.tb01262.x. ISSN 10869379. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1945-5100.1997.tb01262.x>
- [100] LIU, Xiao-Long, Weibo CHENG, Massimo PETRARCA a Pavel POLYNKIN. Measurements of fluence profiles in femtosecond laser filaments in air. *Optics Letters*. 2016, **41**(20). DOI: 10.1364/OL.41.004751. ISSN 0146-9592. Dostupné také z: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ol-41-20-4751>
- [101] SUGIOKA, Koji a Ya CHENG. Ultrafast lasers—reliable tools for advanced materials processing. *Science & Applications*. 2014, **3**(4), e149-e149. DOI: 10.1038/lssa.2014.30. ISSN 2047-7538. Dostupné také z: <http://www.nature.com/articles/lssa201430>

- [102] Výstupní parametry. In: *PALS - Prague Asterix Laser System*. [online]. Praha [cit. 2020-07-26]. Dostupné z: <http://www.pals.cas.cz/cz/laser/output-parameters/>
- [103] MUSTAFA, H., R. POHL, T. C. BOR, B. PATHIRAJ, D. T. A. MATTHEWS a G. R. B. E. RÖMER. Picosecond-pulsed laser ablation of zinc: crater morphology and comparison of methods to determine ablation threshold. *Optics Express*. 2018, **26**(14). DOI: 10.1364/OE.26.018664. ISSN 1094-4087. Dostupné také z: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=oe-26-14-18664>
- [104] KOLASINSKI, K.W., M.C. GUPTA a L.V. ZHIGILEI. Plume and Nanoparticle Formation During Laser Ablation. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2018, s. 594-603. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14045-4. ISBN 9780128098943. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780124095472140454>
- [105] NOLTE, S., C. MOMMA, H. JACOBS, A. TÜNNERMANN, B. N. CHICHKOV, B. WELLEGEHAUSEN a H. WELLING. Ablation of metals by ultrashort laser pulses. *Journal of the Optical Society of America B*. 1997, **14**(10). DOI: 10.1364/JOSAB.14.002716. ISSN 0740-3224. Dostupné také z: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=josab-14-10-2716>
- [106] LUTEY, Adrian H. A. An improved model for nanosecond pulsed laser ablation of metals. *Journal of Applied Physics*. 2013, **114**(8). DOI: 10.1063/1.4818513. ISSN 0021-8979. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4818513>
- [107] OZDÍN, Daniel, Jozef PLAVČAN, Michaela HORŇÁČKOVÁ, et al. Mineralogy, petrography, geochemistry, and classification of the Košice meteorite. *Meteoritics & Planetary Science*. 2015, **50**(5), 864-879. DOI: 10.1111/maps.12405. ISSN 10869379. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/maps.12405>
- [108] Bulk element compositions of meteorites: A guide for interpreting remote-sensing geochemical measurements of planets and asteroids. *Antarctic Meteorite Research*. 2004, **17**, 231-251.
- [109] WIENS, Roger C., Xiong WAN, Jeremie LASUE a Sylvestre MAURICE. Laser-induced breakdown spectroscopy in planetary science. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Second Edition. Amsterdam: Elsevier, 2020, s. 441-471. DOI: 10.1016/B978-0-12-818829-3.00020-4. ISBN 9780128188293. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128188293000204>
- [110] BOLSHAKOV, Alex. LIBS At Work On Mars. In: *Applied Spectra: Transforming the way the world does chemistry* [online]. 2017 [cit. 2020-06-29]. Dostupné z: <https://appliedspectra.com/mars-libs.html>

- [111] GREICIUS Tony. Coronation's Chemicals. In: NASA [online]. 2012 [cit. 2018-06-29]. Dostupné z: https://www.nasa.gov/mission_pages/msl/multimedia/pia16089.html
- [112] ULIVI, Paolo a David M. HARLAND. *Lunar exploration: human pioneers and robotic surveyors*. New York: Springer-Verlag, 2004. ISBN 18-523-3746-X.
- [113] NEUENSCHWANDER, Beat, Beat JAEGGI, Marc SCHMID, et al. Optimization of the volume ablation rate for metals at different laser pulse-durations from ps to fs. *Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XVII*. San Francisco, 2012, **8243**. DOI: 10.1117/12.908583. Dostupné také z: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.908583>
- [114] JAEGGI, B., B. NEUENSCHWANDER, M. SCHMID, M. MURALT, J. ZUERCHER a U. HUNZIKER. Influence of the Pulse Duration in the ps-Regime on the Ablation Efficiency of Metals. *Physics Procedia*. 2011, **12**, 164-171. DOI: 10.1016/j.phpro.2011.03.118. ISSN 18753892. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1875389211001970>
- [115] ŽEMAITIS, Andrius, Mantas GAIDYS, Marijus BRIKAS, Paulius GEČYS, Gediminas RAČIUKAITIS a Mindaugas GEDVILAS. Advanced laser scanning for highly-efficient ablation and ultrafast surface structuring: experiment and model. *Scientific Reports*. 2018, **8**(1). DOI: 10.1038/s41598-018-35604-z. ISSN 2045-2322. Dostupné také z: <http://www.nature.com/articles/s41598-018-35604-z>
- [116] PHIPPS, Claude R., Kevin L. BAKER, Stephen B. LIBBY, et al. Removing orbital debris with lasers. *Advances in Space Research*. 2012, **49**(9), 1283-1300. DOI: 10.1016/j.asr.2012.02.003. ISSN 02731177. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0273117712001020>
- [117] LUBIN, Philip, Gary B. HUGHES, Jacob J. BIBLE, et al. Toward directed energy planetary defense. *Optical Engineering*. 2014, **53**(02). DOI 10.1117/1.OE.53.2.025103. ISSN 0091-3286. Dostupné také z: <https://www.spiedigitallibrary.org/journals/optical-engineering/volume-53/issue-02/025103/Toward-directed-energy-planetary-defense/10.1117/1.OE.53.2.025103.full>
- [118] LUBIN, Philip. A Roadmap to Interstellar Flight. *Journal of the British Interplanetary Society*. 2016, **69**(2). ISSN 0007-084X.