

**STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST**  
**Obor č. 02: Fyzika**

**SIMULACE PLAZMATU METEORŮ  
POMOCÍ VÝKONNÝCH LASERŮ:**

**OD LABORATORNÍ ABLAČNÍ  
SPEKTROSKOPIE KE SLOŽENÍ  
MEZIPLANETÁRNÍ HMOTY**

**Pavel Váňa**

**Jihomoravský kraj**

**Oktáva AM**

**Brno 2017**

**STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST**  
Obor č. 02: Fyzika

**SIMULACE PLAZMATU METEORŮ  
POMOCÍ VÝKONÝCH LASERŮ:**

**OD LABORATORNÍ ABLAČNÍ  
SPEKTROSKOPIE KE SLOŽENÍ  
MEZIPLANETÁRNÍ HMOTY**

**SIMULATION OF METEOR PLASMA  
USING HIGH POWER LASERS:**

**FROM ABLATION SPECTROSCOPY  
TOWARDS COMPOSITION OF  
INTERPLANETARY MATTER**

**Pavel Váňa**

**Autor:** Pavel Váňa

**Škola:** Gymnázium J. G. Mendela a jeho zařízení a  
Základní umělecká škola, školská právnická  
osoba, Mendlovo náměstí 1/3, 603 00 Brno

**Ročník:** Oktáva AM

**Kraj:** Jihomoravský

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

**Konzultant práce:** prof. RNDr. Svatopluk Civiš, CSc.

**Místo vypracování:** Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AVČR,  
Dolejškova 2155/3, 182 00 Praha 8

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svou práci SOČ vypracoval samostatně a použil jsem pouze prameny a literaturu uvedené v seznamu bibliografických záznamů.

Prohlašuji, že tištěná verze a elektronická verze soutěžní práce SOČ jsou shodné.

Nemám závažný důvod proti zpřístupňování této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.

V ..... dne .....

Jméno a příjmení autora

## Poděkování

Za vznik této práce vděčím skvělému člověku a vedoucímu mé stáže v projektu Otevřená věda AVČR RNDr. Martinu Ferusovi, Ph.D., který mě vždy podpořil a vždy opravil, pokud jsem se vydal špatným směrem. Za vznik vděčím rovněž všem kolegům ze spektroskopického oddělení Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského, zejména tvůrci programového zázemí pro simulace spekter meteorů, Mgr. Petru Kubelíkovi, Ph.D. a vedoucímu laboratoře prof. RNDr. Svatopluku Civišovi, CSc. Za organizaci stáže děkuji také Ing. Květoslavě Stejskalové, CSc. Mockrát také děkuji Ing. Liboru Lenžovi z Hvězdárny Valašské Meziříčí, se kterým byla radost pracovat v laboratoři. Mockrát děkuji Ing. Jakubu Koukalovi z Hvězdárny Valašské Meziříčí, který mě zasvětil do studia spekter meteorů. Mockrát také děkuji Tereze Kaiserové a Vojtěchu Laitlovi, se kterými jsem se tímto tématem zabýval v laboratoři. V neposlední řadě chci také velmi poděkovat RNDr. Marii Maláskové, která mě na gymnáziu naučila milovat chemii, Mgr. Luboši Mudrákovi, který mě zasvětil na gymnáziu do fyziky a hlavně Mgr. Šárce Dyčkové z Hvězdárny a planetária Brno, která mě vždy ve všem podporovala, ale hlavně mě dotlačila do projektu Otevřená věda. Nebýt toho, tak bych se nikdy nedostal mezi skvělý kolektiv na Ústavu fyzikální chemie a práce by nevznikla.

Tato práce byla podpořena projektem Regionální spolupráce krajů a AV ČR reg. č. R200401521, interním grantem UFCH JH reg. č. 994316 a projektem Otevřená věda AV ČR, který je spolufinancován Evropským sociálním fondem a podpořen ze státního rozpočtu České republiky.

## **Anotace**

Meziplanetární hmota vstupující do atmosféry naší planety ve většině případů shoří a jediným projevem zůstává tzv. meteor. V omezeném počtu případů je těleso dostatečně velké, aby dopadlo až na povrch jako meteorit a mohlo být podrobena chemické analýze. Záznam spektra meteorů tak zůstává ve většině případů jedinou dokumentací chemického složení padajícího tělesa. Přitom informace o chemickém složení meziplanetární hmoty mají velký význam v oblasti studia evoluce solárního systému, výskytu minerálů a chemických látek v něm, poskytují znalosti o nejbližším vesmíru, který nás obklopuje, a mají přesah i do studia problematiky planetární evoluce a vzniku biomolekul před formováním prvních chemických individuí vykazujících vlastnosti živých struktur. V poslední době se dokonce, zatím jen v obrysech, mluví o těžbě rud na asteroidech. Rutinní spektrální chemická analýza vysokého počtu meteorů spojená s dnes již dobře rozvinutými výpočty drah těchto těles ve sluneční soustavě má potenciál tyto znalosti poskytnout bez jakýchkoliv omezení, která mají kosmické lety, čekání na dopad a hledání meteoritů atd. Bohužel, na rozdíl od výpočtů drah, je spektrální chemická analýza meteorů v současné době doménou jen několika málo odborných skupin. Prvním krokem k pochopení složité plazmochemie meteorů je systematické laboratorní studium vzorků reálných meteoritů pomocí spektroskopie laserem indukovaného průrazu (LIBS). Předkládaná práce je zaměřena na detailní teoretické a experimentální studium meteoritů pomocí této techniky a rozpracování metodologie aplikace takto získaných poznatků v interpretaci reálných spekter meteorů pomocí matematických modelů.

## **Klíčová slova:**

atomová spektroskopie, meteor, meteorit, chemické složení meziplanetární hmoty, spektroskopie laserem indukovaného průrazu (LIBS), plazmochemie

## **Annotation**

Interplanetary matter entering atmosphere of our planet usually desintegrates and a meteor trace remains its only evidence. In a limited range of cases, extraterrestrial body reaches sufficient mass allowing its descent to the surface of our planet. In such a case, the body is called meteorite. Meteorite can be investigated using a wide range of laboratory techniques. However, in other cases, a record of meteor spectrum remains only record of descending body chemical composition. Nevertheless, informations about chemical composition of interplanetary matter carry out many knowledges about evolution of solar system, presence of minerals, their abundances and they also range to problematics of chemical evolution and creation of biomolecules before origin of the first living structures. Only routine spectral chemical analysis of high count of meteors connected with well developed and precise calculation of trajectories can systematically provide such knowledges. Unfortunately, exact spectral chemical analysis remains a domain of a few scientific groups worldwide. Systematic laboratory study of real meteorite samples using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) can provide the first detail informations for understanding difficult plasmochemistry a characteristic emission spectra of meteors. This work is focused on detailed theoretical and experimental studies of meteorites' specimens using this technique. Our research is focused on development of methodology of such a laboratory data application in interpretation of real spectra of meteors using mathematical models.

## **Key words:**

atomic spectroscopy, meteor, meteorite, chemical composition of interplanetary matter, laser induced breakdown spectroscopy, plasmochemistry

## Obsah

1	Úvod .....	8
1.1	Meteoroidy, meteory a meteority .....	9
1.2	Sestup meteoroidu do atmosféry Země .....	10
1.3	Emisní spektra atomů .....	12
1.4	Metoda vyhodnocení spekter bezkalibrační analýzou .....	15
2	Experimentální část .....	19
2.1	Experimentální přístrojové vybavení .....	19
3	Výsledky a diskuze .....	22
3.1	Tvorba knihovny spektrálních čar .....	22
3.1.1	Vápník (Ca) .....	26
3.1.2	Hořčík (Mg) .....	26
3.1.3	Sodík (Na) .....	26
3.1.4	Chrom (Cr) .....	26
3.1.5	Hliník (Al) .....	26
3.1.6	Kobalt (Co) .....	26
3.1.7	Železo (Fe) .....	26
3.1.8	Křemík (Si) .....	27
3.1.9	Titan (Ti) .....	27
3.1.10	Níkl (Ni) .....	27
3.2	Spektroskopie elektrického výboje a laserové jiskry ve vzduchu .....	34
3.3	Kvantitativní analýza složení vzorků meteoritů a plazmatu meteorů Perseidy a Leonidy .....	35
4	Závěr .....	41
5	Použitá literatura .....	42
6	Seznam symbolů a zkratk .....	44
7	Vybrané publikace .....	47



# 1 Úvod

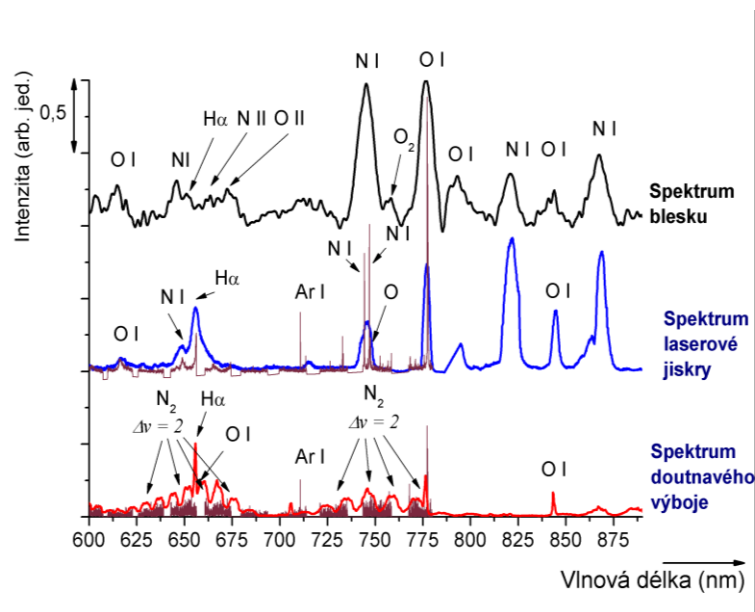
Cílem našich laboratorních měření bylo pořízení srovnávacích spekter ablačního plazmatu reálných vzorků meteoritů a jejich srovnání se spektry reálných meteorů. Spektra byla zaznamenána s vysokým spektrálním rozlišením a kompletně zmapována. Základem úspěšné analýzy vedoucí k interpretaci spekter meteorů pomocí těchto kompletních a vysoce přesných laboratorních dat je nejen přiřazení všech linií (resp. interpretace a rozdělení všech jejich detekovaných pásů), ale zejména nalezení tzv. spektrálních markerů, které by bylo možno využít k přesné klasifikaci meteoroidu a k identifikaci typu jeho mateřského tělesa. Nezbytné je tedy srovnání výsledků laboratorních experimentů se spektry reálných meteorů zaznamenaných pomocí naší sítě observačních spektrografů. Tento úkol je těžištěm předkládané práce. Na základě výsledků práce bude následně systematicky a pokud možno pomocí v návaznosti na tuto práci vyvíjeného software MeteorMaster také automaticky studovat chemické složení těles meteoroidů a také identifikovat jejich původ a dráhu ve sluneční soustavě. V budoucnu bude kladen důraz na identifikaci a následné přiřazení zdrojů uhlíkatých těles, u nichž byl chemickými analýzami prokázán výskyt celé řady organických látek včetně jednoduchých biomolekul (aminokyseliny, mastné kyseliny, nukleové báze, např. ref. (1))

Spektroskopie je základní metodou k poznání chemického složení vzdáleného vesmíru. Abychom po všech stránkách porozuměli pozorovaným spektrům, musí být srovnávací laboratorní experimenty prováděny za přesně kontrolovaných fyzikálních a chemických podmínek (koncentrací jednotlivých vzorků, teploty, tlaku a elektronové hustoty), přičemž simulace reálných parametrů systému musí být prováděny pomocí dobře definovaného experimentu, který je snadné kontrolovat v laboratorních podmínkách, a který může být testován pomocí zvolené spektroskopické metody s dostatečnou citlivostí (S/N poměr), přesností a opakovatelností.

Proto spektra druhů molekul, atomů, radikálů, iontů či molekulárních iontů jsou v současné době měřena pomocí sofistikovaných laboratorních technik, jako je supersonická expanze (např. pro simulaci chladných mezihvězdných oblaků), výbojů (pro simulaci ionizovaných plynů a ionizovaných horkých oblaků) a pomocí laserem generovaného plazmatu (simulace plazmatu o velmi vysoké energii, jako je rázová vlna při dopadu asteroidu, či horkých regionů kolem Herbigových–Harových objektů).

## 1.1 Meteoroidy, meteory a meteority

Pevný objekt dostatečné velikosti (de facto stačí zrnko prachu, většinou se jedná o hmotnosti několika gramů) vstupuje do atmosféry z meziplanetárního prostoru velmi vysokou rychlostí (od několika km/s až po desítky km/s). Třením o atmosféru dochází k zahřátí jeho povrchu a postupnému odhořívání. Zářící plazma způsobuje typický atmosférický jev, který je označován jako **padající hvězda**, obecně nazývaná **meteor**. Poznamenejme, že meteorem z obecného hlediska je celá řada atmosférických úkazů, například také blesky. Pomocí sítě našich kamer se nám podařilo zaznamenat také spektrum blesku. V tomto případě si dovoluujeme trochu předběhnout a ukázat spektrum tohoto atmosférického jevu na Obrázku 1.



Obrázek 1: Spektrum blesku srovnané se spektrem laserové jiskry ve vzduchu a spektrem doutnavého výboje ve vzduchu.

Nyní však zpět k meteoru. Vlivem mechanického a tepelného namáhání se objekt rozpadá a velmi často ještě před dopadem na zem dezintegruje a zcela shoří. Jediným dokladem o jeho chemickém složení je emisní spektrum plazmatu, pokud je zaznamenáno. Spektrální analýza dovolující tímto způsobem mapovat chemického složení meziplanetárního materiálu má nicméně obrovský potenciál, neboť mateřská tělesa řady meteoroidů, tedy asteroidy, jsou zbytky původního materiálu, ze kterého se formovaly planetesimály a poté planety. V případě meteorických rojů nám spektroskopie přináší informace o chemickém složení komet, které jsou jejich mateřskými tělesy.

**Meteority** jsou fragmenty meteoroidu, které neshořely, ale dopadly na Zem, a které nám dovolují zjistit vlastnosti jejich mateřských těles v těch nejmenších detailech – v tomto případě totiž máme k dispozici pevný vzorek pro řadu sofistikovaných laboratorních analýz. V řadě případů však i přes nalezení meteoritu nemáme žádný záznam o jeho dráze, takže zůstává nevyřešen základní problém přiřazování k jejich mateřským tělesům (k primární hmotě, asteroidům a k jádrům komet).

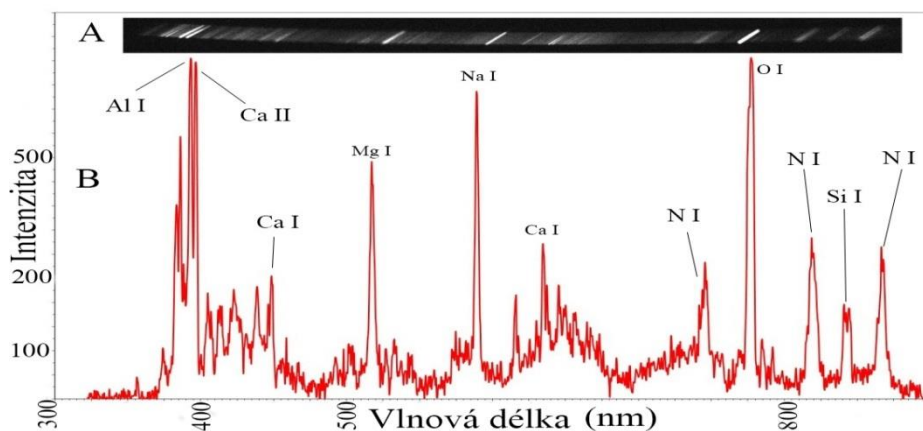
V závislosti na velikosti tělesa však materiál většinou zcela shoří ve výškách 70 – 30 km a jediným dokladem jeho chemického složení je spektrum zaznamenané na dálku spektrografem, pakliže je použit. První fotografický záznam spektra meteoru (nutno říci, že

zcela náhodný) provedl v roce 1897 na své misi v Peru britský astronom Edward Charles Pickering (1846–1919). Prvními systematictějšími spektrálními analýzami se zabýval na počátku dvacátého století ruský astronom Sergej Nikolajevič Blažko (1870 – 1956). V roce 1907 provedl detailní rozbor spektra meteoru, která sám zachytil na fotografickou desku. Velmi rozsáhle se v pionýrských dobách spektrální analýzy meteorů tomuto oboru věnoval kanadský astronom Peter Mackenzie Millman (1906–1990), který v první polovině 20. stol. prostudoval desítky spekter meteorů. Již tehdy bylo zdůrazněno, že jejich spektrální záznam obsahuje cenné informace o chemickém složení mezihvězdného materiálu, pakliže je pro těleso meteoroidu známa také trajektorie. Již tehdy byly ve spektrech meteorů nalezeny emisní čáry řady prvků jako Na, Fe, Ti, Cr, Al, Si vyzařující na charakteristických vlnových délkách. K vyzařování jejich atomárních linií dochází díky vyhasínáním excitovaných stavů atomů v plazmě meteorů. Důležitou informací však není jen vlnová délka, ale také intenzita linií, jež odpovídá zastoupení jednotlivých prvků. To je velice důležité v případě, že cílem spektrální analýzy není pouhá kvalitativní identifikace jednotlivých prvků, která byla v podstatě možná již v době prvních studií prováděných na poč. 20. stol., ale pakliže je stanovováno také kvantitativní chemické složení tělesa meteoroidu. Tato analýza nicméně představuje velmi složitý fyzikální a matematický problém vyžadující podrobné teoretické studium spekter a provedení řady komparativních experimentů za kontrolovaných laboratorních podmínek.

## 1.2 Sestup meteoroidu do atmosféry Země

Detailní popis a pochopení chování padajícího tělesa meziplanetární hmoty v atmosféře je rovněž náročný vědecký problém a je detailně popsáno např. v pracích českého astronoma Zdeňka Ceplechy (1929 – 2009) (2),(3),(4),(5),(6),(7). Lze jej stručně popsat následujícím způsobem:

Když těleso vstoupí do zemské atmosféry, interaguje s jejími vrstvami již v poměrně velkých výškách kolem 120 – 80 km při velmi vysokých rychlostech většinou mezi 11 km/s až 72 km/s). Dochází okamžitě ke srážkám s molekulami vzduchu a k obrovskému tření. Díky tomu se zvyšuje teplota tělesa, to začíná praskat (může dojít i k fragmentaci). Těleso je neustále zahříváno, až dochází k jeho tavení, materiál se dokonce odpařuje, atomy jsou excitovány až ionizovány. Emisní čáry těchto prvků jsou pak detekovány v meteorickém spektru. Právě v této fázi dochází ke tvorbě světelné stopy (září vlastně plazma, které je složeno z částic, které tvoří těleso, ale i samotnou atmosféru), ve kterou se přemění pouze 0.1 – 1 % původní kinetické energie.



Obrázek 2: Spektrum meteoru zaznamenané jednou z našich novějších kamer, která se nachází na Kanárských ostrovech. Panel A ukazuje zaznamenané spektrum na fotografii a panel B ukazuje spektrum převedené do datového souboru.

Pokud uvažujeme v detailech typické hodnoty fyzikálních charakteristik meteoru, je situace rozdílná pro různé typy těles. Na rychlosti vstupu do atmosféry a hmotnosti vstupujícího tělesa závisí např. základní charakteristika dráhy meteoroidu, a sice počátek jeho viditelné trajektorie. Pro známé meteorické roje (s retrográdní dráhou, například Leonidy, Perseidy, Orionidy) a sporadické meteory s vysokou geocentrickou rychlostí (80 – 100 km/s) platí, že jejich viditelná fáze průletu atmosférou je někde mezi 120 a 100 km. Naopak meteorické roje a sporadické meteory s nízkou geocentrickou rychlostí (např. Drakonidy) mají iniciační výšku mezi 80 a 90 km. V případě rojů s vysokými geocentrickými rychlostmi (kolem 80 – 100 km/s) mají některé velmi vysokou iniciační výšku, která v ojedinělých případech může být až 150 km nad zemským povrchem.

Nejnižší bod viditelné trajektorie meteoroidu (konec ablačního procesu) závisí kromě geocentrické rychlosti a vstupní hmotnosti také na zenitálním úhlu vstupu tělesa do atmosféry. U tělesa s nízkou geocentrickou rychlostí (10–30 km/s) a hmotností v řádech kilogramů může končit viditelná trajektorie letu ve výškách kolem 30 až 50 km nad zemským povrchem.

Speciální případ trajektorie mají meteoroidy, které nazýváme „lízači Země,“ kteří do zemské atmosféry vstupují pod velmi malým úhlem. Vhodnou kombinací nízké geocentrické rychlosti a vstupní hmotnosti (v řádech kilogramů) se těleso úplně nevypaří a pokračuje po nové úplně odlišné oběžné dráze kolem Slunce.

Pokud těleso, které vstoupilo do zemské atmosféry, mělo dostatečnou hmotnost (typicky větší než 100 kg, v závislosti na geocentrické rychlosti), tak ve 30 km nad zemským povrchem má již velmi malou rychlost. Proto už nedochází k emisi viditelného světla a zároveň to brání kompletnímu vypaření meteoroidu. Poté zbytek tělesa (obvykle těleso ztratí 90 – 95 % jeho hmotnosti) pokračuje po tzv. „temné dráze“.

Za posledním bodem viditelné dráhy meteoru jsou z pozorování známé vektory jeho rychlosti a decelerace – okamžitá rychlost malého tělesa v tomto bodě je obvykle menší než 5 km/s. Dále se těleso pohybuje po dráze volného pádu s danou počáteční rychlostí a směrem, ale je ovlivněno aerodynamickými silami v turbulentní atmosféře. V tomto bodě je důležité určit hustotu tělesa, která závisí na chemickém složení tělesa. Klíčovou věcí v tomto problému je opět zaznamenané spektrum – doklad o chemickém složení tělesa. Rozvoj objektivních pozorovacích metod založených na vysoce citlivých CCTV kamerách, moderních počítačích a specializovaných software způsobil v posledních letech radikální nárůst počtu zároveň zaznamenaných meteorů (ze dvou nebo více stanic). V takovém případě získaná data umožňují výpočet trajektorie meteoru nejen v atmosféře, ale také v meziplanetárním prostoru.

Známa dráha ve Sluneční soustavě je významnou výhodou pro další určení typu a složení tělesa meteoroidu pomocí spektrální analýzy, tyto komplexní informace jsou k dispozici v současné době v databázi EDMOND. Podle analýzy podílu Na, Fe, Ca, Cr, Mn, Al a Si v tělese může být klasifikováno do známých populací. V tomto případě je také možné použít již známou spektrální analýzu individuálních populací potenciálních mateřských těles tj. asteroidů a komet. Z emisní světelné křivky individuálních prvků odvozené spolu s trajektorií v zemské atmosféře (pro známou rychlost a výšku) je možné stanovit emisní čáry, efektivní teplotu vyzařování a energii excitovaných atomů (na základě součtu intenzit emisních čar). Studium korelací mezi světelnou křivkou meteoru a emise prvků během procesu ablace v atmosféře jsou důležité pro určení bodů fragmentace tělesa. Rychlý nárůst jasnosti meteoru poukazuje na aktuální fragmentaci. V případě dostatečné hmotnosti tělesa vstupujícího do atmosféry je možné rozlišit emise prvků ve vnějších vrstvách tělesa před fragmentací (kůra) a v jádře tělesa (po fragmentaci). Tady ze známé výšky (tedy ze známé hustoty atmosféry) a ze známé okamžité rychlosti tělesa v okamžiku fragmentace je možné

vypočítat mechanickou pevnost tělesa, jeho kůry nebo jeho jádra. Mechanická odolnost tělesa je další důležitou hodnotou pro určení původu a vlastností mateřského tělesa. A právě s tím souvisí jeden zajímavý parametr, kterým je dynamický tlak. Ten se dá odhadnout jako:

$$p \cong \frac{1}{2} C \rho_v v^2 \quad (1)$$

kde  $C$  je součinitel odporu tělesa,  $\rho_v$  je hustota vzduchu a  $v$  je rychlost tělesa.

Pokud dojde k překročení meze pevnosti materiálu tělesa, tak musí nutně dojít k fragmentaci. Například mez pevnosti chondritu je 3 MPa a mez pevnosti železa je 100 MPa.

V tom případě, že mateřské těleso není známo a meteor je klasifikován jako člen známého meteorického roje, je možné (v případě dostatečného počtu drah v databázi) vypočítat střední dráhu proudu a poté užitím zpětné integrace dráhy v čase uskutečnit hledání mateřského tělesa v katalogu asteroidů a komet (včetně ztracených historických komet). Tohle je nejčastěji případ slabých meteorických rojů, které mají v současných katalozích meteorických rojů (IAU MDC) střední orbitu proudu vypočtenou pouze z malého počtu jednotlivých meteorů. V tomhle případě jsou zaznamenaná spektra velice cenná, protože znalost těchto proudů je velice malá. Shoda jednotlivých meteorů se známými meteorickými roji je založena na podobnosti orbit (zavedených Drummondem nebo Southworthem–Hawkinsem) (8) s předem stanovenými kroky. Spektrální analýza sporadických meteorů, hlavně v případě velmi jasných meteorů s pravděpodobností dopadu na povrch, je velmi cenná.

V současnosti je největším problémem limitující rozlišení současných kamer používaných ke spektrální analýze meteorů. V laboratoři je využíván vysoce rozlišený Echelle spektrograf, ale pro zaznamenávání spekter meteorů jsou využívány kamery, které mají zatím nedostačující rozlišení.

### 1.3 Emisní spektra atomů

V plazmatu meteoru jsou vzhledem k odparu materiálu za vysoké teploty a tlaku i vlivem dalších mechanismů atomy, molekuly, radikály i ionty vybuzeny do stavů s vysokou elektronovou, rotační i vibrační energií (v závislosti na typu specie). K vyzáření emisních linií atomů (které nicméně v porovnání s molekulami, radikály či molekulárními ionty zcela dominují spektrům meteorů) dochází při přechodu elektronu v atomu z vyšší energetické hladiny na hladinu nižší, přičemž se vyzáří kvantum energie, jehož frekvence  $\nu$  je dána rozdílem  $\Delta E$  těchto energetických hladin:

$$\nu = \frac{hc}{\Delta E} \quad (2)$$

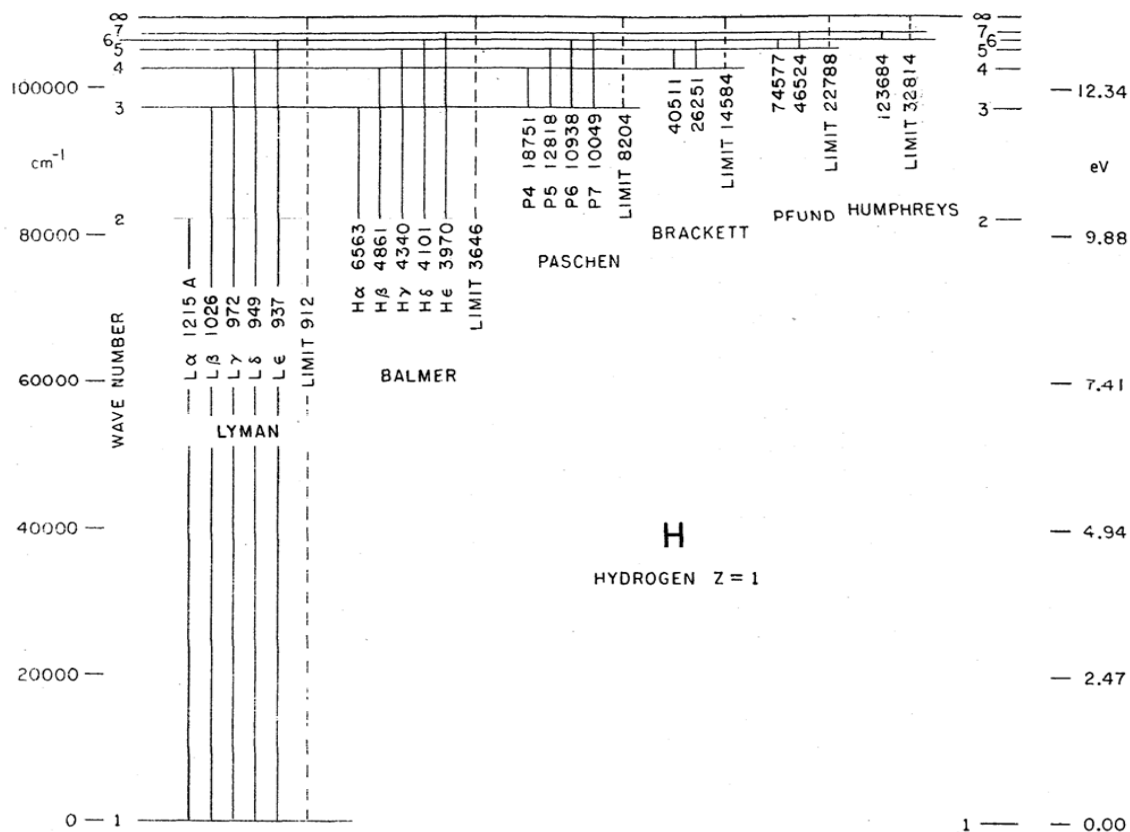
kde  $h$  je Planckova konstanta a  $c$  je rychlost světla. Z obecného hlediska tato rovnice také platí pro přechody elektronů či rotačních a vibračních stavů molekul, radikálů a molekulárních iontů. Energie emitovaného elektromagnetického záření závisí na vzdálenosti jednotlivých hladin.

V případě atomárních spekter lze tento princip přiblížit na čistě empirické formuli odvozené Johannesem Rydbergem (1854–1919):

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3)$$

kde  $\frac{1}{\lambda}$  je vlnocet fotonu,  $R_H$  je Rydbergova frekvence,  $n_1$  je hlavní kvantové číslo hladiny, na kterou elektron seskakuje, a  $n_2$  je hlavní kvantové číslo hladiny, ze které elektron přechází.

Graficky lze na příkladu atomu vodíku vyjádřit tento princip tzv. Grotrianovým diagramem v Obrázku 3, v němž každý řádek odpovídá energii atomového orbitalu, v němž se nalézá elektron a spojnice těchto řádků vyznačuje přeskok elektronu z hladiny vyšší na hladinu nižší. Délka spojnice ukazuje energetický rozdíl hladin  $\Delta E$ .



Obrázek 3: Grotrianův diagram atomu vodíku. Vpravo je energie v elektronvoltech (eV,  $1.6 \cdot 10^{-19}$  J,  $8065 \text{ cm}^{-1}$ ), u linií různých spektrálních sérií je přímo zobrazena vlnová délka určité linie v Ångströmech (Å,  $10^{-10}$  m).

Spektrální přechod je jednoznačně popsán principy kvantové mechaniky jako tzv. term. Ve spektroskopické notaci je název termu definován energií atomového orbitalu (tj. kvantovým číslem momentu hybnosti elektronu), spinovým kvantovým číslem a úhrynným momentem hybnosti. Například, ve spektroskopické databázi Národního úřadu pro standardy a technologie USA (NIST) (9), nebo v The Atomic Linelist (10) lze dohledat jednoznačné přiřazení emisních linií tzv. sodíkového dubletu (typický nejen pro spektra meteorů, ale také pro nažloutlé světlo sodíkových výbojek pouličního osvětlení). Spektroskopický výpis z databáze ukázaný na Obrázku 4 udává, že elektron atomu sodíku přeskakuje z vrchního valenčního orbitalu  $p$  s kvantovým číslem 3 na níže položený základní orbital  $s$  s kvantovým číslem 3, přičemž úhrynný moment hybnosti elektronu na vrchní hladině je  $3/2$  a  $1/2$  a na spodní hladině pouze  $1/2$ . To, že na vrchní hladině může elektron nabývat energií s úhrynným momentem hybnosti  $3/2$  a  $1/2$  je důsledkem zdvojení této spektrální čáry, která vzniká vyzářením kvanta přebytečné energie při přeskoku elektronu z těchto dvou vrchních hladin o energii  $16\,973.36619 \text{ cm}^{-1}$  a  $16\,956.17025 \text{ cm}^{-1}$ . To odpovídá vlnovým délkám  $588.9950954 \text{ nm}$  a  $589.5924237 \text{ nm}$ .

Ion	Observed Wavelength Air (nm)	Ritz Wavelength Air (nm)	Rel. Int. (?)	$A_{ki}$ (s <sup>-1</sup> )	Acc.	$E_i$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_k$ (cm <sup>-1</sup> )	Lower Level Conf., Term, J	Upper Level Conf., Term, J
Na I	588.9950954	588.9950943	80000	6.16e+07	AA	0.00000	- 16 973.36619	2p <sup>6</sup> 3s 2S 1/2	2p <sup>6</sup> 3p 2P <sup>o</sup> 3/2
Na VII		589		2.79e+04	D+	1 415 630	- 1 432 600?	2p <sup>2</sup> (1D)3d 2D 5/2	2s2p(3P <sup>o</sup> )4s 2P <sup>o</sup> 3/2
Na VII		589		3.09e+03	D	1 415 630	- 1 432 600?	2p <sup>2</sup> (1D)3d 2D 3/2	2s2p(3P <sup>o</sup> )4s 2P <sup>o</sup> 3/2
Na I	589.5924237	589.5924237	40000	6.14e+07	AA	0.00000	- 16 956.17025	2p <sup>6</sup> 3s 2S 1/2	2p <sup>6</sup> 3p 2P <sup>o</sup> 1/2

Obrázek 4: Výpis emisních linií Na v oblasti 588 – 590 nm z databáze NIST (9). Zde je vidět, že z databáze jde vyčíst spousta informací o příslušné emisní čáře daného prvku. Na úvodní stránce si dotyčný může zvolit, co vše chce o dané emisní čáře vyčíst.

Energii fotonu emisní linie příslušné frekvence či vlnové délky pak lze vypočítat podle následující rovnice:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (4)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $\nu$  je frekvence fotonu,  $c$  je rychlost světla,  $\lambda$  je vlnová délka a  $\tilde{\nu}$  je vlnčet dané linie.

Vzhledem k tomu, že energie a struktura atomových orbitalů je zcela specifická prvek od prvku, tak i hodnota kvanta energie vyzařeného při přechodu dvou stejně označených atomových orbitalů dvou různých prvků je různá. Díky tomu se vlnové délky atomárních čar v emisním spektru různých prvků liší a lze tedy jednoznačně identifikovat, o jaký prvek se jedná. Tento poznatek je fundamentálním základem kvalitativní analýzy chemického složení plazmatu emitujícího charakteristické nespojité spektrum.

Pozice emisních čar nicméně neodpovídá tomu, kolik daného prvku se nalézá v systému, jehož emisní spektrum měříme. Kvantitativní zastoupení prvku je přímo úměrné intenzitě jeho vyzařování na charakteristických spektrálních čarách. Intenzita emisní linie atomu je obecně dána vztahem:

$$I(\nu) = \frac{C_s \cdot A_{ij} \cdot g_i \cdot \nu_{ij} \cdot h}{4\pi \cdot Q_s(T)} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) \quad (5)$$

kde  $I$  je intenzita atomární čáry,  $A_{ij}$  je pravděpodobnost přechodu mezi stavy  $i$ ,  $j$ ,  $C_s$  je koncentrace daného prvku,  $h$  je Planckova konstanta,  $\nu_{ij}$  je frekvence přechodu,  $g_i$  vyjadřuje statistickou váhu stavu,  $E_i$  je energie horního energetického stavu atomu,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  je termodynamická teplota a  $Q_s(T)$  je partiční funkce dané specie.

Emisi záření intenzity  $I$  tak, jak je popsáno nahoře, lze vysvětlit následujícím způsobem: Jestliže částice excitujeme do vyššího energetického stavu  $i$ , po čase  $t$  část částic svou energii vyzaří a přejde do nižšího energetického stavu  $j$ . Změnu populace excitovaných částic vyjádříme kinetickou rovnicí pro reakci prvního řádu:

$$dN / dt = -N \cdot A_{ij} \quad (6)$$

kde  $A_{ij}$  je Einsteinův koeficient spontánní emise. Uvažujme-li, že hladina může vyhasínat různými přechody, z nichž některé mohou být neradiační, potom lze změnu populace částic nabuzených do vyššího energetického stavu popsat rovnicí:

$$dN / dt = -N \cdot \sum_k w_{ijk} \quad (7)$$

kde  $w_{ijk}$  je rychlostní konstanta přechodu částice mezi stavy, přičemž se zohledňuje ke způsobu ztráty energie vrchního stavu.

Rychlostní konstantu ztráty energie vrchního stavu lze tedy psát, jako

$$w_{ij} = \sum_k A_{ij} g_{ijk} + \sum_q k_q n_q \quad (8)$$

kde  $A_{ij}$  a  $g_{ijk}$  jsou rychlostní konstanty spontánní emise,  $k_q$  je rychlostní konstanta popisující kolize se specií  $q$ , která způsobuje vyhasínání (např. chemickou reakcí) a  $n_q$  je hustota zmíněné specie. V bezkolizním prostředí lze člen  $\sum_q k_q n_q$  zanedbat.

Rychlostní konstanta těchto dějů je nepřímo úměrná době života energetické hladiny  $\tau$  :

$$\tau = \left[ \sum_k w_{ijk} \right]^{-1} \quad (9)$$

## 1.4 Metoda vyhodnocení spekter bezkalibrační analýzou

Největší výhodou prvkové analýzy pomocí techniky laserem indukovaného průrazu (LIBS) tkví v možnosti aplikovat tuto techniku in situ v reálném čase bez předchozí přípravy vzorku nebo izolace (např. klasická a vysoce citlivá prvková analýza hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem - ICP MS - vyžaduje úplnou destrukci vzorku či jeho části). Tyto vlastnosti upevňují pozici metody laserem indukovaného průrazu (LIBS) mezi technikami kvalitativní analýzy. Situace se však značně komplikuje, pakliže je vyžadována také přesná analýza kvantitativní.

Pro zjištění zastoupení jednotlivých prvků na základě emisní spektroskopie nespojitého záření plazmatu lze použít různých metod. Zdánlivě nejjednodušší, nicméně nejpřesnější, je metoda kalibrace, kdy v dané matici stanovujeme emisní intenzitu vybraných čar daného prvku v závislosti na jeho koncentraci. Potřebujeme tedy sérii etalonů dané matrice s proměnlivým zastoupením daného prvku. V případě stanovení velkého množství elementů ve složité matici, jakou je také meteorit, je tato metoda těžko představitelná. Zastoupení prvku lze zjistit také jednoduchým výpočtem, protože emisní intenzita každé linie vyjádřená rovnicí (5) v podstatě zahrnuje přesně determinované experimentální a přesně tabelované parametry. V principu stačí jedna linie každého prvku v systému a měli bychom být schopni vyjádřit poměrné koncentrace jen porovnáním intenzit. Reálně však tato metoda není použitelná. V několika předchozích studiích aplikace techniky LIBS v kvantitativní prvkové analýze autoři (11) dokázali, že emisní intenzita linie nezávisí pouze na fyzikálních parametrech linie nebo kvantitě emitujícího prvku, ale také na matici, ve které se daný prvek nachází. Tato skutečnost vede k potřebě vytvářet kalibrační křivky nebo určité standartní matrice za různých situací, které zahrnují i příklady meteoritů, které jsou však v jistých případech nedostupné. Ciucci a kol.(12) předložili novou, tzv. bezkalibrační analýzu spektroskopie laserem indukovaného průrazu (CF-LIBS). Postup lze shrnout následujícím způsobem:



Za specifických podmínek v plazmatu, pokud jeho složení odpovídá chemickému složení vzorku a v časovém intervalu zaznamenaném spektrometrem je dosaženo tzv. lokální termodynamické rovnováhy (LTE), může být plazma považováno za prostorově homogenní zdroj nespojitého záření charakteristických spektrálních linií. Nezbytnou podmínkou je, aby spektrální linie zahrnuté ve výpočtech nevykazovaly zpětnou absorpci záření, navíc změřené spektrum musí samozřejmě obsahovat detekovatelné izolované reprezentativní linie všech prvků obsažených ve vzorku. Z energetického hlediska je nutno, aby excitované stavy byly obsazeny podle Boltzmannova rozdělení, a ionizované stavy odpovídaly Sahově–Boltzmannově rovnici rovnováhy. V tomto případě může být atomární složení popsáno za použití bezkalibrační metody (CF–LIBS) na následující rovnici vyjadřující integrální intenzitu emisní linie  $I(\nu)$  v SI jednotkách:

$$I(\nu) = F \cdot \frac{C_S \cdot A_{ij} \cdot g_i \cdot \nu_{ij} \cdot h}{4\pi \cdot Q_S(T)} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) \quad (10)$$

kde  $C_S$  reprezentuje koncentraci emitujícího neutrálního atomu S I,  $A_{ij} \cdot g_i$  je součin Einsteinova emisního koeficientu a degenerace přechodu mezi stavy  $i$  a  $j$ ,  $\nu_{ij}$  je frekvence přechodu (alternativně může být použita vlnová délka jako  $\nu_{ij} = c/\lambda$ , kde  $c$  je rychlost světla),  $h$  je Planckova konstanta ( $6,62607004 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$ ),  $E_i$  je energie vyšší hladiny,  $k_B$  Boltzmannova konstanta ( $1,38064852 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ) a  $T$  je termodynamická teplota plazmatu,  $F$  je experimentální parametr a  $Q_S$  je odpovídající partiční funkce determinovaná pomocí databáze NIST. (9)

Jedná se v podstatě o rovnici (5), která je rozšířena o experimentální parametr  $F$  vyjadřující závislost emisní intenzity každé jednotlivé linie na matici. Tato funkce pro každý konkrétní prvek S při teplotě  $T$  je rovna sumě degeneračních faktorů vyšších energetických hladin  $g$

$$Q_S^0(T) = \sum_i g_i \exp(-E_i/k_B T) \quad (11)$$

V této rovnici  $g_i = 2J_i + 1$  jsou elektronové degenerační faktory,  $J_i$  je celkový kvantový moment hybnosti (orbitální + spinový)  $E_i$  je energie vyšší hladiny. Všechny tyto hodnoty jsou tabelovány.(9)

Ve dvoudimenzionálním prostoru, který se nazývá Boltzmannova rovina, může být tato rovnice přepsána takto:

$$\ln\left(\frac{I(\nu)}{A_{ij} \cdot g_i \cdot \nu_{ij}}\right) = -\frac{1}{k_B T} \cdot E_i + \ln\left(\frac{F \cdot C_S}{Q_S(T)} \cdot \frac{h}{4\pi}\right) \quad (12)$$

kde opět  $I(\nu)$  je intenzita příslušné emisní linie konkrétního prvku,  $A_{ij} \cdot g_i$  je produkt Einsteinova emisního koeficientu a degenerace přechodu mezi stavy  $i$  a  $j$ ,  $\nu_{ij}$  je frekvence přechodu (alternativně může být použita vlnová délka jako  $\nu_{ij} = c/\lambda$ , kde  $c$  je rychlost světla),  $h$  je Planckova konstanta,  $E_i$  je energie vyšší hladiny,  $k_B$  Boltzmannova konstanta a  $T$  je termodynamická teplota plazmatu,  $Q_S$  je odpovídající partiční funkce,  $C_S$  je koncentrace daného prvku a  $F$  je experimentální parametr.

Tato lineární rovnice ve skutečnosti reprezentuje Boltzmannův diagram, který může být přímo použit pro určení teploty plazmatu pro neutrální specie. Určení elektronové teploty může být provedeno použitím metody Sahova–Boltzmannova grafu. Ze směrnice  $K$  z tohoto fitu může být elektronová teplota  $T$  určena jako reciproká hodnota součinu Boltzmannovy konstanty  $k_B$  a zmíněné směrnice lineární regrese  $K$ , podle rovnice (na násl. straně):

$$\frac{1}{k_B K} = T \quad (13)$$

Pro ionizované specie  $S II$  je rovnice přepsána jako

$$\ln\left(\frac{I(\nu)}{A_{ij} \cdot g_i \cdot \nu_{ij}}\right) - \ln\left(\frac{2(2\pi \cdot m_e \cdot k_B \cdot T)^{\frac{3}{2}}}{N_e \cdot h^3}\right) = -\frac{1}{k_B T_e} \cdot (E_i + E_{ion}) + \ln\left(\frac{F \cdot C_S}{Q_S(T)} \cdot \frac{h}{4\pi}\right) \quad (14)$$

kde  $N_e$  je elektronová hustota,  $T_e$  je elektronová teplota a  $E_i + E_{ion}$  je suma energií vyšších stavů ionizovaných specií a jejich ionizačních energií  $E_{ion}$ . Opět z lineárního fitu může být elektronová teplota určena jako reciproká hodnota směrnice Boltzmannova grafu vynásobená Boltzmannovou konstantou:

$$\frac{1}{k_B K} = T_e \quad (15)$$

Podmínkou dosažení rovnovážného plazmatu (LTE) je rovnost excitační teploty  $T$  a teploty elektronů  $T_e$ :

$$T = T_e \quad (16)$$

Tato rovnice v podstatě vyjadřuje podmínku efektivního přenosu energie z elektronů do excitovaných stavů specií ve studovaném médiu. Pokud by teploty byly rozdílné, znamenalo by to, že excitace jednotlivých stavů elektrony je nerovnoměrná, neefektivní a že tím pádem distribuce energie v excitovaných stavech nemá charakter Saha–Boltzmannova rozdělení.

Podotkněme, že rovnice (10) – (14) mohou být definovány pro všechny specie emitující charakteristické záření v plazmatu.

Největší výhoda této metody spočívá v tom, že umožňuje vyjádřit jedinou lineární regresí graficky závislost logaritmované intenzity na energii pro neutrální a ionizované stavy téhož prvku. Pakliže je závislost lineární, je jasné, že se plazma nachází ve stavu lokální termodynamické rovnováhy (LTE). Pokud se plazma nenachází v LTE, tak lineární regrese nemůže být použita.

Podmínka LTE je dále popsána tzv. McWhirterovým kritériem:

$$N_e > 1.6 \cdot 10^{12} T^{1/2} \cdot (\Delta E_{nm})^3 \quad (17)$$

kteří definuje minimální elektronovou hustotu potřebnou pro LTE plazma. V podstatě tak vyjadřuje podmínku minimální hustoty elektronů nutných pro rovnoměrnou excitaci média tak, aby distribuce energií stavů odpovídala Boltzmannovu rozdělení. V této nerovnici je  $T$  termodynamická teplota a  $\Delta E_{nm}$  je energetický rozdíl mezi sousedními hladinami  $n$  a  $m$  (pro tuto formu v eV). Podle této nerovnice je minimální elektronová hustota pro laserem indukované plazma blízka  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Elektronová hustota může být vypočítána pomocí Lorentzova fitu konkrétní linie nacházející se na frekvenci  $\nu_0$  určením parametru plné šířky linie v polovině maxima  $\gamma$  (Full Width at Half Maximum, FWHM):

$$\Phi(\nu) = I(\nu) \cdot \frac{\gamma/4\pi^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/4\pi)^2} \quad (18)$$

kde  $\Phi(\nu)$  reprezentuje závislost intenzity na frekvenci  $\nu$  a  $I(\nu)$  integrální intenzitu linie. Jelikož rozšíření spektrální linie a posun vlnové délky jsou především způsobeny kolizemi s elektrony, tedy tzv. Starkovým rozšířením, elektronová hustota může být vypočítána pomocí vztahu

$$N_e = \frac{2\Omega}{FWHM}, \quad (19)$$

kde  $\Omega$  je parametr Starkova rozšíření. Pokud je příspěvek elektronů zanedbán, stejně jako jeho malá změna s teplotou elektronů, můžeme tento parametr určit pro jakoukoliv konkrétní linii a lze tak odhadnout elektronovou hustotu. Konjević a kol.(13) zaznamenal ve své práci data Starkových šířek a posuvů pro spektrální linie celé řady prvků spolu s parametry Starkova rozšíření  $\Omega$ . Vyhodnocením Starkova rozšíření linií v laserem indukovaném plazmatu se budeme zabývat konkrétně v následující kapitole.

Pakliže jsou splněny všechny shora uvedené podmínky pro dosažení stavu lokální termodynamické rovnováhy, tedy podmínky LTE plazmatu, můžeme zavést následující substituci v rovnici (12):

$$Y = \ln\left(\frac{I(\nu)}{A_{ij} \cdot g_i \cdot \nu_{ij}}\right) \quad (20)$$

$$m = -\frac{1}{k_B T} \quad (21)$$

$$q_S = \ln\left(\frac{F \cdot C_S}{Q_S(T)} \cdot \frac{h}{4\pi}\right) \quad (22)$$

Tímto způsobem dostaneme lineární rovnici ve dvoudimenzionálním prostoru nazývaném Boltzmannova rovina:

$$Y = mE_j + q_S \quad (23)$$

kde  $q_S$  souvisí s koncentrací  $C_S$ . Podobné rovnice lze vyjádřit pro všechny emisní linie specií v plazmatu. Teplota plazmatu je určena lineární regresí Boltzmannovým a Sahovým–Boltzmannových fitem podle rovnic (13), (15), (16). Vzhledem k tomu, že  $\frac{h}{4\pi}$  reprezentuje pouze podíl fyzikálních konstant, vzájemné koncentrace všech prvků mohou být vypočítány pomocí parametru  $q_S$  z lineární regrese v Boltzmannově rovině.

$$C_S = \frac{Q_S(T)}{F} \cdot \exp(q_S) \quad (24)$$

kde  $Q_S(T)$  je partiční funkce dané specie a faktor  $F$  reprezentuje optickou propustnost plazmatu. Hustota plazmatu je dána normalizací sum koncentrací všech prvků:

$$\sum_S C_S = \frac{1}{F} \sum_S Q_S(T) \exp(q_S) = 1 \quad (25)$$

## 2 Experimentální část

### 2.1 Experimentální přístrojové vybavení

Plazma meteoroidu bylo simulováno v laboratoři pomocí laserové ablace za použití excimerového laseru Lambda Physik (ArF - viz Obrázek 6). Laser emituje  $\sim 10$ -ns pulzy o vlnové délce 193 nm a energii 200 mJ. Laserový paprsek je fokusován pomocí čočky z antireflexní vrstvou potaženého křemene (ohnisková vzdálenost 50 mm) na pevný vzorek přichycený na rotační podložku. Celý systém je umístěn ve vakuové komoře vybavené kolimátorem, který je přímo připojen k vysoce rozlišenému Echelle spektrografu (ESA 4000, LLA Instruments GmbH, Německo) pomocí optického vlákna.

Echelle spektrograf od firmy LLA Instruments GmbH z Německa (viz Obrázek 6) je vysoce citlivé optoelektronické zařízení extrémně citlivé na mechanické a optické namáhání, zejména pokud jde o ICCD-kameru. Spektrograf umožňuje přímé měření komplexního spektra uvnitř oblasti 200 – 780 nm s efektivním rozlišením sahajícím od 0.005 nm (200 nm) do 0.019 nm (780 nm).

Referenční nízké rozlišená spektra byla zaznamenána simultánně pomocí astronomického spektrografu (viz Obrázek 5 a Obrázek 6). Tento přístroj užívaný pro zaznamenávání spekter meteorů v současnosti představuje nejlepší rovnováhu mezi cenou a technickými parametry. Optický systém kamery pro spektrografickou analýzu je založen na přímé disperzi záření ve viditelné oblasti spekter pomocí holografické mřížky. Emisní spektrum je zaznamenáno do originální fotografie zářícího objektu (laserové nebo výbojové plazma v laboratoři, meteor během pozorování). Současné spektrografické kamery jsou založeny na QHY5LII-m hardwaru, čipu typu CMOS (Complementary Metal-Oxide Semiconductor, Dopovaný kov-oxid polovodič) s rozlišením 1280x960 px, objektivem Tamron (f/1.00, F/3–8 mm) vybaveným mřížkou o 1000 liniích/mm, která dovoluje rozlišení od 0.97 nm/px.

Srovnávací experimenty s atmosférickými plyny byla zaznamenána pomocí laserem indukovaného průrazu ve vzduchu a spektroskopii elektrických výbojů (Obrázek 7). Emisní spektra výbojů byla snímána simultánně Echelle spektrografem a astronomickým spektrografem. Kyveta (délky 25 cm s vnitřním průměrem 12 mm) je pokryta vnějším skleněným pláštěm a vybavena okénky z fluoridu vápenatého, která jsou průhledná v rozsahu měření obou spektrografů. Pulzní výboj je generován pomocí tranzistorového spínače pro vysoká napětí (HTS 81, Behlke electronic HmbH, Frankfurt, Německo) mezi anodou z nerezové oceli a uzemněnou katodou. Plazma je chlazeno vodou ve vnějším plášti. Napětí, které prochází výbojem, je 1200 V a proud 250 mA.



Základní princip spektrografu je neměnný skoro již přes sto let:

- Kamera (nyní HD CCD)
- Disperzní prvek (holografická mřížka)
- Spektrum je zaznamenáno spolu s obrázkem meteoru.

**Observatoř Valašské Meziříčí:**

**CCD kamera QHY5LII-M** (1280x960 px)

**Objektiv Tamron** (f/1,00; F/3-8 mm)

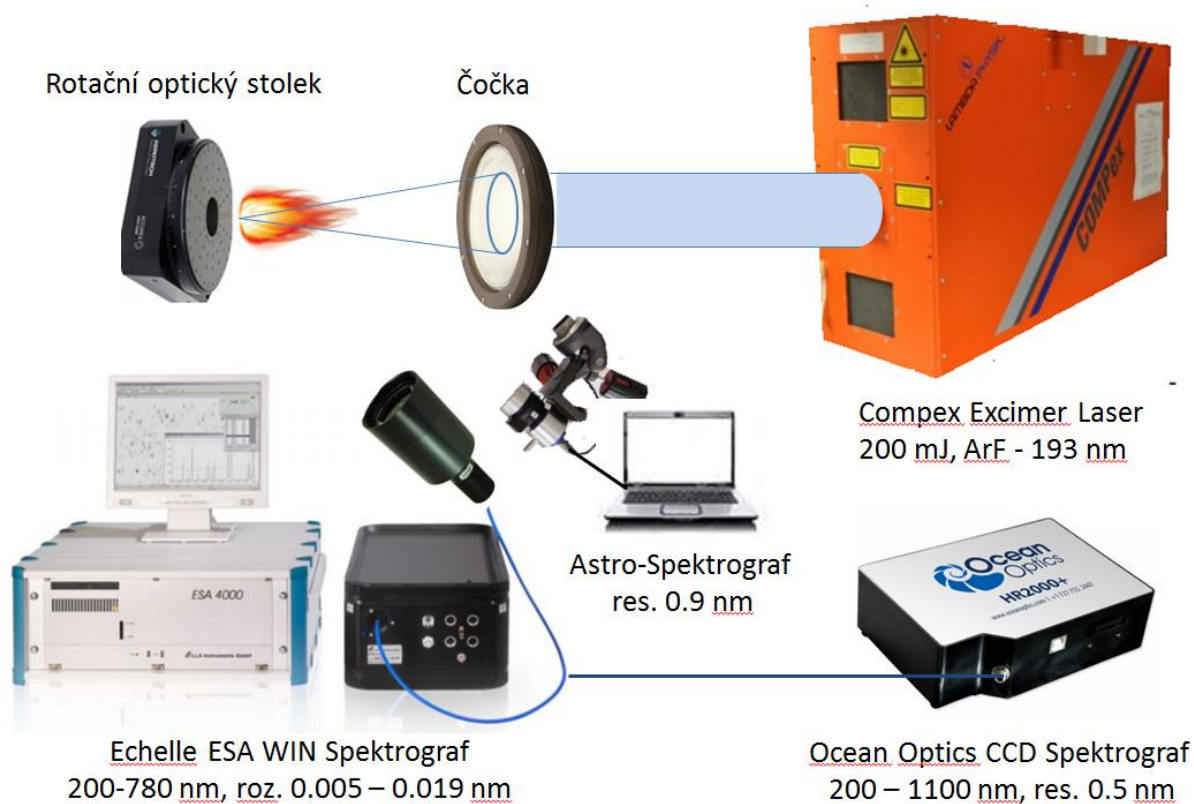
**FOV 89° (NW)** (horizontálně)

**SW UFO Capture** (záznam dat)

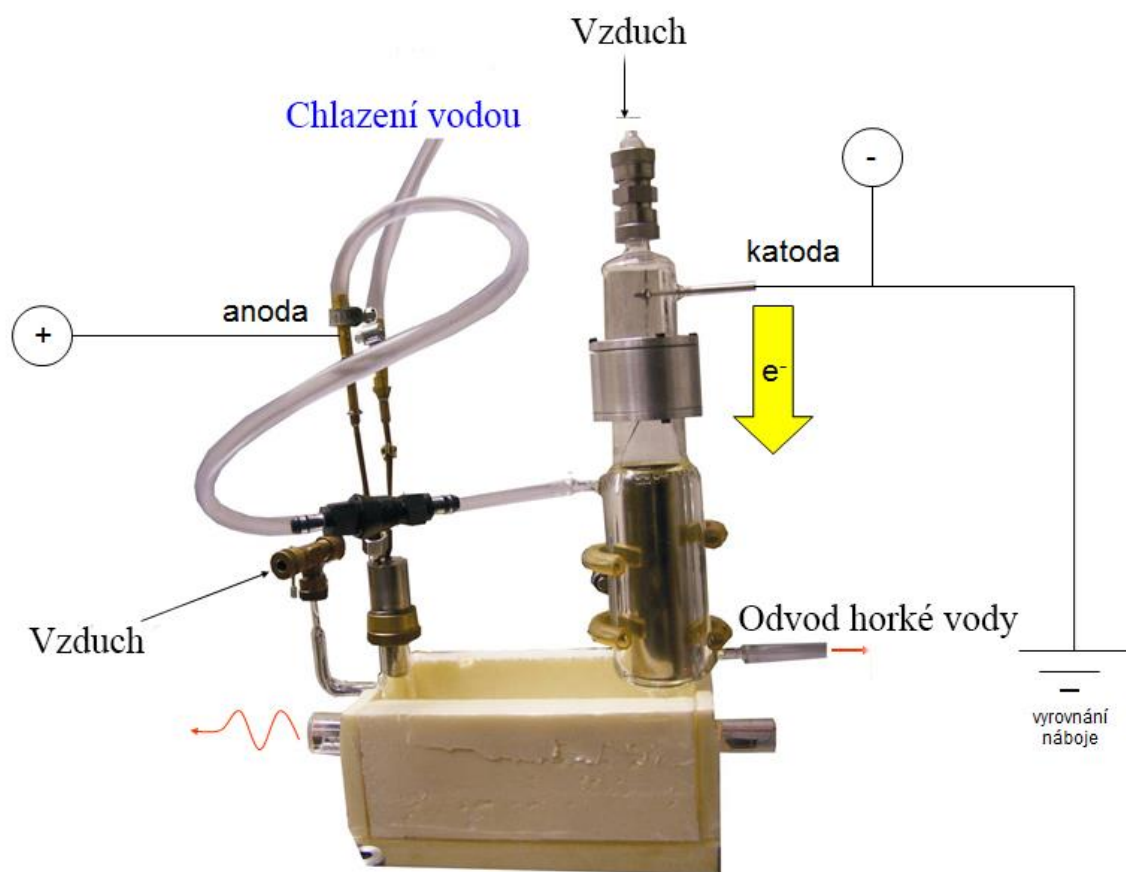
**SW VSpec** (spektrální analýza)

- **1000 čar/mm poskytuje rozlišení až 9,7 Å/px (SW) a 10,8 Å/px (NW)**

Obrázek 5: Na tomto obrázku je fotografie astronomického spektrografu, který se skládá z citlivé kamery a difrakční mřížky, viz Obrázek 5.



Obrázek 6: Schéma aparatur, které slouží ke snímání ablačních spekter.



Obrázek 7: Schéma aparatury sloužící ke zkoumání výbojů v plynech.

### 3 Výsledky a diskuze

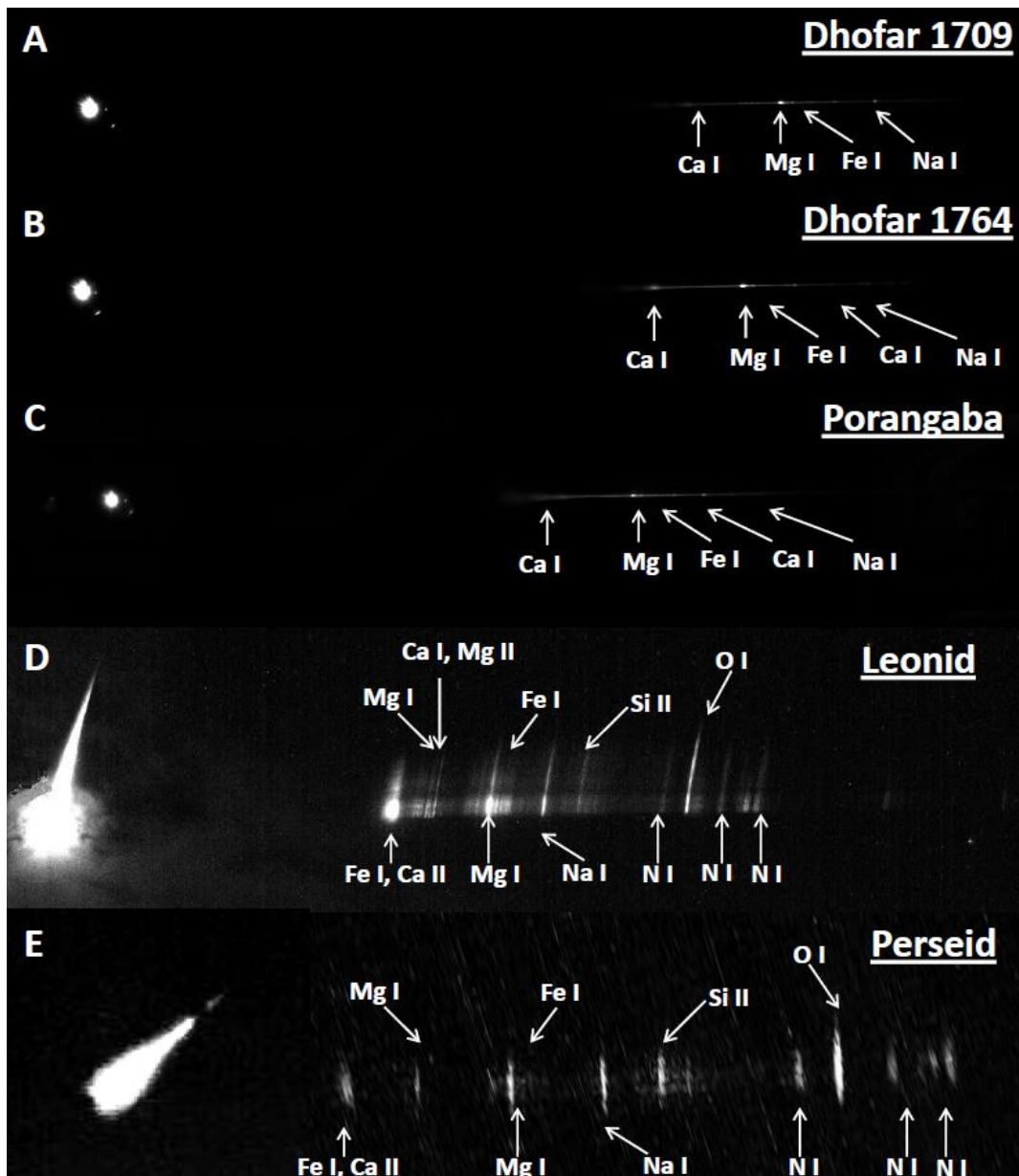
V první fázi naší práce jsme se zaměřili na kvalitativní analýzu ablačního spektra meteoritů a přiřazení vybraných typických spektrálních linií a jejich sérií jednotlivým prvkům. Spektra byla simultánně měřena vysoce rozlišujícím spektrografem Echelle a astronomickým spektrografem pro záznam reálných spekter meteorů. Ze spektrálních charakteristik jsme pomocí metody bezkalibrační analýzy (CF) stanovili pokusně prvkové složení tří vzorků meteoritů. Nezbytným procesem analýzy dat bylo zjištění elektronové hustoty a teploty plazmatu. V prvním přiblížení jsme pro tuto analýzu použili pouze set vybraných čar, nikoliv tedy všechny pozorované linie. Cílem bylo ověřit funkčnost procesu analýzy CF pro ablační spektra vzorků meteoritů.

#### 3.1 Tvorba knihovny spektrálních čar

Aby bylo docíleno přesné kvalitativní i kvantitativní analýzy spekter meteorů, byla vytvořena knihovna spektrálních čar prvků, které v těchto spektrech dominují. Tato knihovna se stala základním zdrojem dat pro program MeteorMaster vyvíjený za tímto účelem v naší laboratoři. Aby bylo možno takový program vytvořit, je nejprve nutno pracovat s co možná nejkompletnějšími zdroji spektrálních dat. Ačkoliv současné databáze The Atomic Linelist (10) a NIST Atomic Spectra Database (9) obsahují tisíce čar nejrůznějších prvků periodické tabulky, existuje přesto celá řada linií, u nichž nejsou dostupné všechny informace nutné pro fit emisních spekter. Zejména se jedná o Einsteinovy koeficienty. V případě některých linií pozorovaných v laboratorních spektrech jsme dokonce nebyli schopni dohledat ani kvalitativní přiřazení ke konkrétnímu prvku, natož pak konkrétní spektrální parametry daného typu energetického přechodu. V první fázi jsme se tedy zaměřili na kompletaci knihovny spektrálních čar.

V první části komparativní analýzy byla pomocí vysoce rozlišeného Echelle spektrografu a astronomického spektrografu stejného typu, který je využíván k zaznamenávání meteorických spekter, simultánně zaznamenána spektra tří různých meteoritů (Dhofar 1764, Dhofar 1709 a Porangaba).

V obrázku 8 na následující straně jsou spektra zkoumaných vzorků meteoritů (Dhofar 1709, Dhofar 1764, Porangaba) tak, jak byla zaznamenána astronomickým spektrografem spolu s ukázkou reálných spekter Perseidy a Leonidy. Vidíme, že záznam spektra probíhá tak, že spektrální čáry jsou přímo otisknuty do fotografie plazmatu. Tak jako u laserem indukovaného průrazu (LIBS), tak i ve spektrech meteorů vidíme silné linie Ca I, Mg I, Fe I a Na I. Avšak u spekter meteorů pozorujeme také navíc silnou emisi ionizovaných specií Ca II, Mg II, Si II spolu s atmosférickými prvky N I a O I.

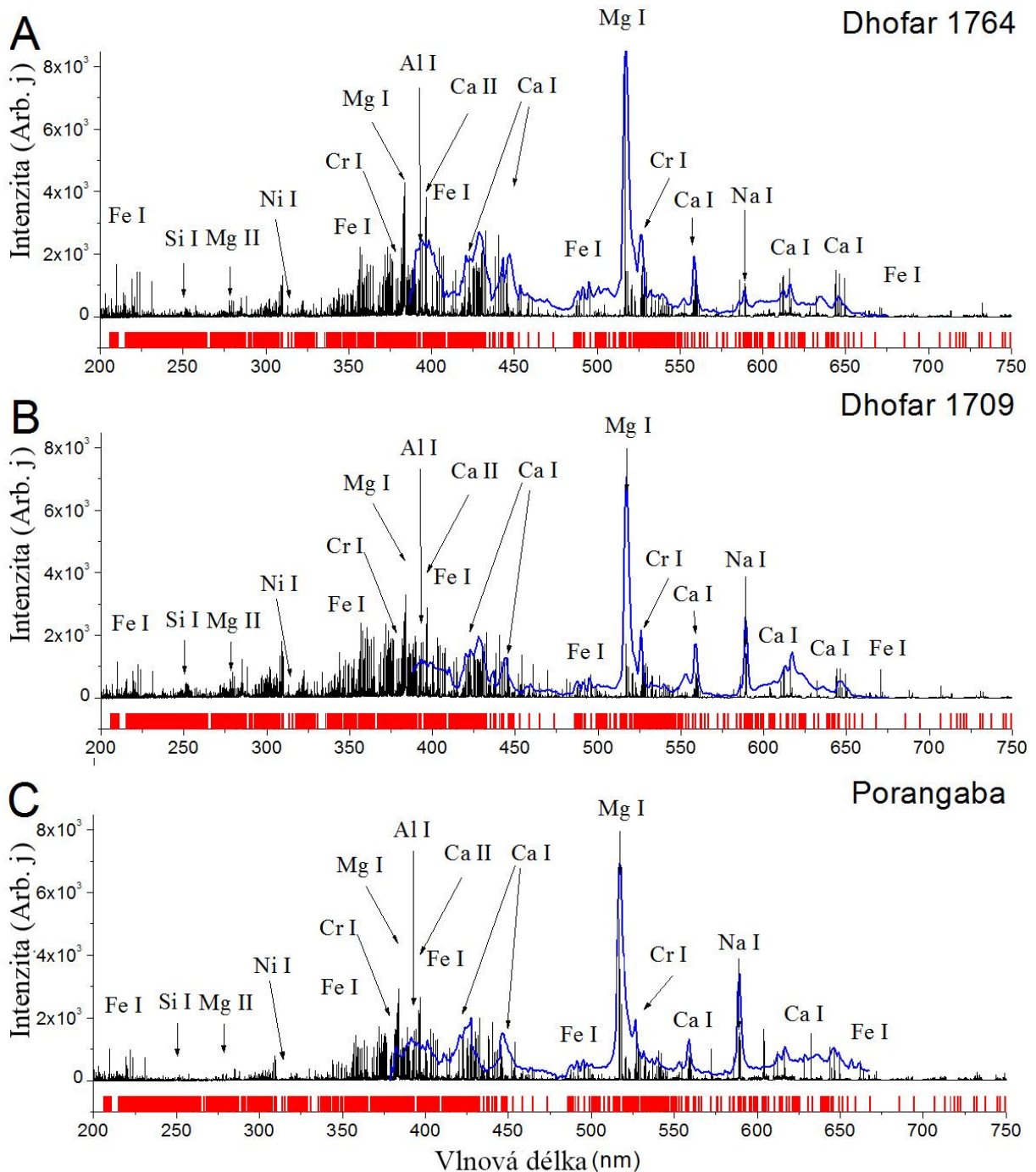


Obrázek 8: Části A, B a C jsou spektra laserových ablací zaznamenaných astronomickým spektrografem přímo v laboratoři během měření, která byla určena pro srovnání astronomického spektrografu spolu s Echelle spektrografem. Část D je spektrum meteoru z roje Leonid 20150812\_232102, který byl zaznamenán kamerou na Hvězdárně ve Valašském Meziříčí. Část E obsahuje spektrum Perseidy 20151119\_034504, které zaznamenala kamera v Partyzánském.

Pro pokračování v kvalitativní a kvantitativní analýze je důležité z fotografie získat standardní spektrum, se kterým poté pokračujeme v kvalitativní a také kvantitativní analýze pomocí zpracování obrazu. Následně, užitím znalostí získaných metodou laserem indukovaného průrazu (LIBS), databází (9) a (10), literatury, (14), (15) (16), (17), (18), (19), (20), (21), (22) a výše zmíněné knihovny jsme provedli kvalitativní analýzu uvedených spekter. V obrázku 9 na násl. straně reprezentují černé linie emisní čáry zaznamenané Echelle spektrografem a modré linie zobrazují nízce rozlišené spektrum. Použitím software ESA WIN, který je aplikován jak pro analýzu dat, tak pro ovládání Echelle spektrografu, jsme přiřadili všechny nejvíce významné emisní linie. Nejintenzivnější linie neutrálních atomů náleží silným sériím Fe I a Cr I, další silné linie patří neutrálním atomům Al I, Mg I, Si I a Na I, slabší linie patří



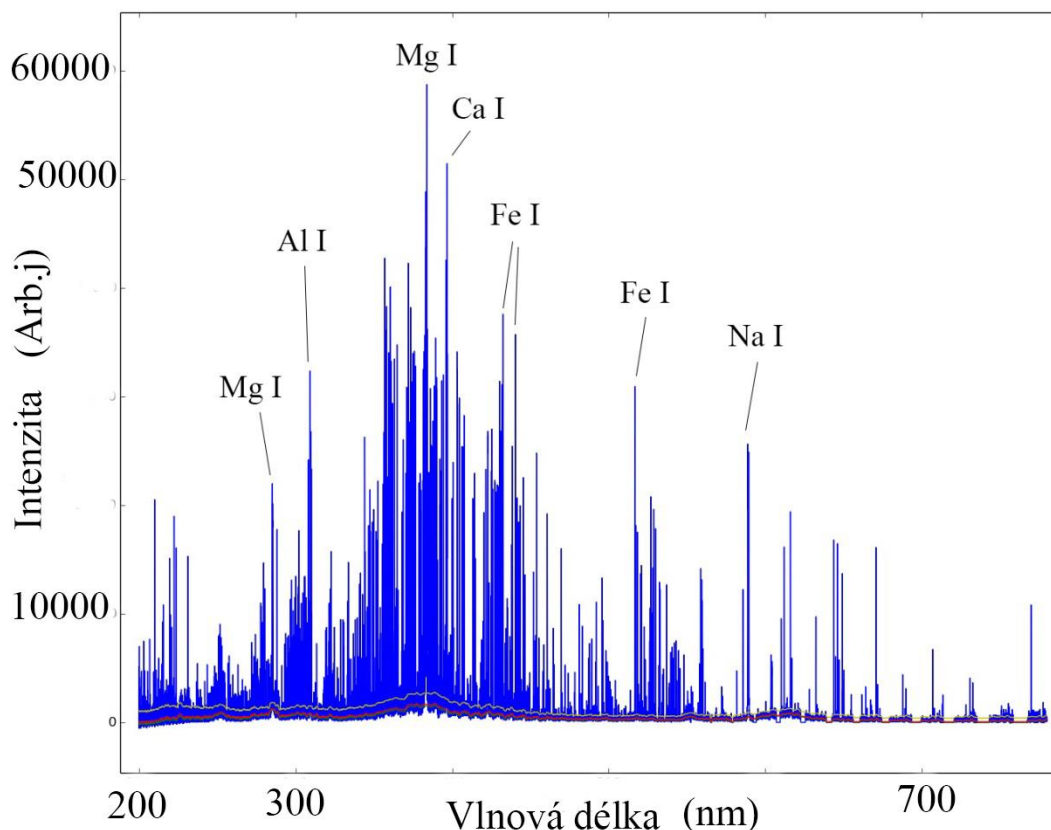
pak Mn I, Ti I a Ni I. Ve spektru jsou také pozorovány ionty Ca II a Mg II. (23), (24) Kvalitativní analýza ablačního spektra je v dokonalé shodě s prací, kterou publikoval Borovička a kol. pro analýzu spektra Perseidy (14). V jejich práci byly pozorovány podobné série Na I, Fe I, Mg I, Cr I, Ca I a Mn I na stejných vlnových délkách. (14) V ablačních spektrech nejsou pozorovány silné emise ionizovaných atomů Si II a Mg II. Jejich absence bude dále diskutována.



Obrázek 9: Přehled ablačních emisních spekter všech tří meteorite s přiřazením těch nejsilnějších linií. Spektra obsahují mnoho čar železa, které jsou vyznačeny pod každým spektrem červenými liniemi. Spektrum zaznamenané astronomickým spektrografem je vyznačeno modrou křivkou.

Následně bylo přistoupeno k vyhodnocení spekter pomocí specializovaného software, který vyhledal linie prvků podle seznamu predikovaných linií z databáze NIST (9), jenž byl manuálně zkontrolován a případně doplněn podle ablačního spektra.

Obrázek integrovaného spektra pomocí databázového software ukazuje Obr. 10.



Obrázek 10. Integrované spektrum, které vzniklo zprůměrováním ablačních spekter tří různých meteoritů (Dhofar 1709, Dhofar 1764, Porangaba). Výsledné zprůměrované spektrum je označeno modrými liniemi. Zelenou linií je zobrazena korekce pozadí, červenou křivkou směrodatná odchylka šumu.

Při kvalitativním přiřazení jednotlivých linií v ablačních spektrech meteoritů bylo zjištěno, že celá řada údajů získaných z dostupných databází není kompletní. Spektra byla zobrazena pomocí Software OPUS a ESA WIN. Bylo zjištěno, že v naší databázi lze 1003 linií beze zbytku přiřadit vybraným prvkům, u 220 linií jsou informace o spektrálních charakteristikách, zejména o Einsteinových koeficientech, nekompletní a že nebylo možno přiřadit 38 linií, které dosahují poměrně významných intenzit v ablačním spektru. Kompletní přehled linií je uveden v příloze práce.

V následující části práce je uveden přehled prvků, které mají v ablačním spektru největší absolutní signál. V následující části jsou také popsány specie, jejichž určité emisní linie přispívají zásadně do ablačního spektra. Jedná se o: Ca, Mg, Na, Cr, Al, Co, Fe, Si, Cu, Ti, Ni. Jejich emisní linie jsou pak uvedeny v Tabulce 1 na str. 30, (9), (10), kde jsou seřazeny podle specie.

V Tabulce 1 si lze všimnout, že u některých silných linií chybí Einsteinův koeficient  $A_{ij}$ , ten byl v pozdější fázi odhadnut pomocí vztahu:

$$A_{ijexp} = I_{exp} \times \frac{4\pi\lambda Q(T)}{hcg \exp\left(-\frac{E_u}{k_B T}\right)} \quad (26)$$

kde  $I_{exp}$  je experimentální intenzita,  $\lambda$  je vlnová délka,  $E_u$  je energie horní hladiny přechodu,  $Q(T)$  partiční funkce,  $g$  je g-faktor,  $T$  je teplota,  $c$  je rychlost světla ve vakuu a  $h$  je Planckova konstanta.

### 3.1.1 Vápník (Ca)

V ablačním spektru některých meteoritů se vyskytuje hojně Ca I. Lze zde ale nalézt i silné linie Ca II, které lze výjimečně pozorovat i u meteorických spekter (hlavně linie na 373,69 nm). Typické pásy neutrálního Ca I se nachází v oblastech 385 nm až 450 nm a pěkné dva charakteristické intenzivní pásy jsou v oblastech okolo 555 nm až 560 nm a 610 nm až 620 nm.

### 3.1.2 Hořčík (Mg)

V meteorickém a ablačním spektru se projevuje několik velmi silných linií Mg I, zejména jde o trojici čar, tzv. triplet, na vlnových délkách 382,93 nm, 383,22 nm a 383,82 nm. Další takový triplet se nachází v oblasti 309 nm až 310 nm a oblasti 515 nm až 519 nm.

### 3.1.3 Sodík (Na)

Charakteristická je pro něj dvojice čar, která se vyskytuje jak u meteorů, tak u ablací meteoritů. Jedná se o dvojici čar (tzv. dublet) o vlnových délkách 588,9 a 589,9 nm.

### 3.1.4 Chrom (Cr)

V ablačním spektru spousta slabších čar s výjimkou několika velmi silných (např. 526,57 nm). Ve spektru se nachází také několik sérií emisních čar v oblastech 357 nm až 361 nm, 425 nm až 436 nm a 520 nm až 521 nm.

### 3.1.5 Hliník (Al)

Ve spektrech meteorů nenalezneme nějaké extrémně výrazné linie, ale v ablačním spektru lze nalézt velmi silné linie Al I. Jedná se o dvě dvojice čar v oblastech 307 nm až 309 nm a 392 nm až 397 nm.

### 3.1.6 Kobalt (Co)

U kobaltu Co I bylo nalezeno jen několik signifikantních čar. Za zmínku však stojí intenzivní čára Co II o 344,63 nm.

### 3.1.7 Železo (Fe)

V ablačním spektru lze nalézt spousta čar neutrálního železa. Nalézají se zde výrazné pásy železa v oblasti 336 nm až 450 nm a v oblasti 530 nm až 549 nm, které koincidují s dalšími prvky.

### **3.1.8 Křemík (Si)**

Jde o hojně rozšířený prvek jak v ablačnících tak v meteorických spektrech, jde však pouze o čáry neutrálního Si. Ovšem v oblasti 250 nm až 254 nm se nachází pěkná série spektrálních čar Si I.

### **3.1.9 Titan (Ti)**

V ablačnících spektrech je hojně zastoupen. Jsou zde přítomny pásy, které však koincidují s dalšími prvky a které nalezneme v oblastech 293 nm až 340 nm, 360 až 400 nm a 428 nm až 431 nm.

### **3.1.10 Nikl (Ni)**

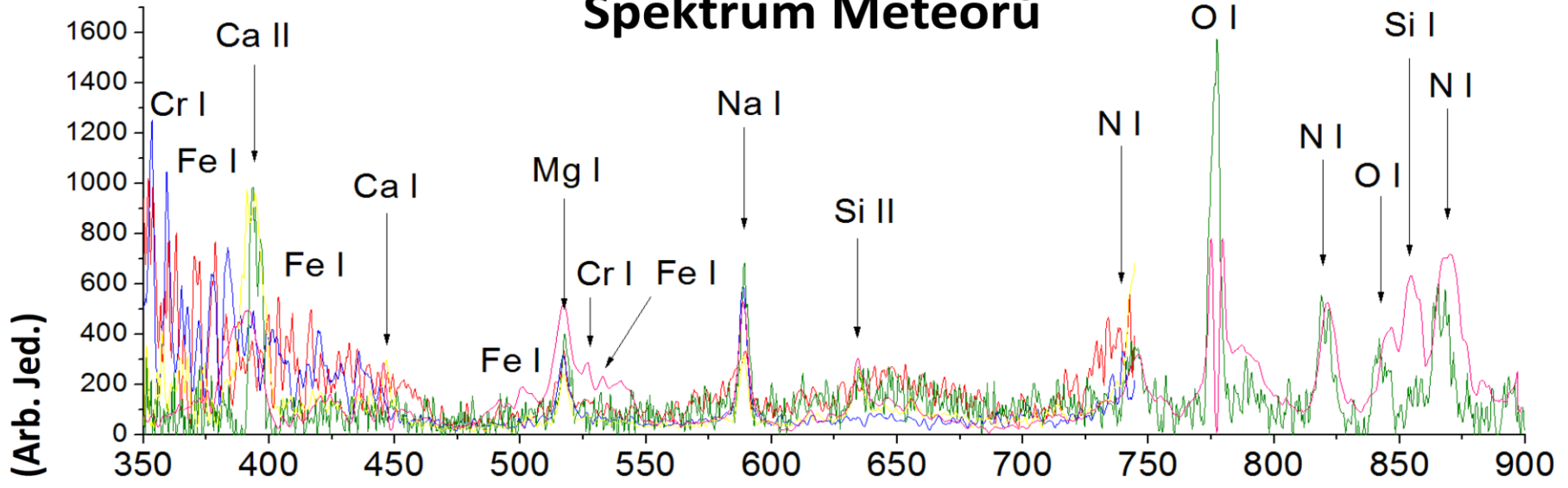
Je hojně zastoupen v ablačním spektru v pásu spektrálních linií v oblasti 298 nm až 370 nm.

Ablační spektra pořízená v laboratoři jsme srovnali se spektry meteorů. Přehledový atlas je uveden na následující straně 28. Pro srovnání byla použita spektra následujících meteorických rojů: Taurida (červená linie), Orionida (modrá linie), Camelopardalida (zelená linie), Perseida (žlutá linie), Leonida (růžová linie).

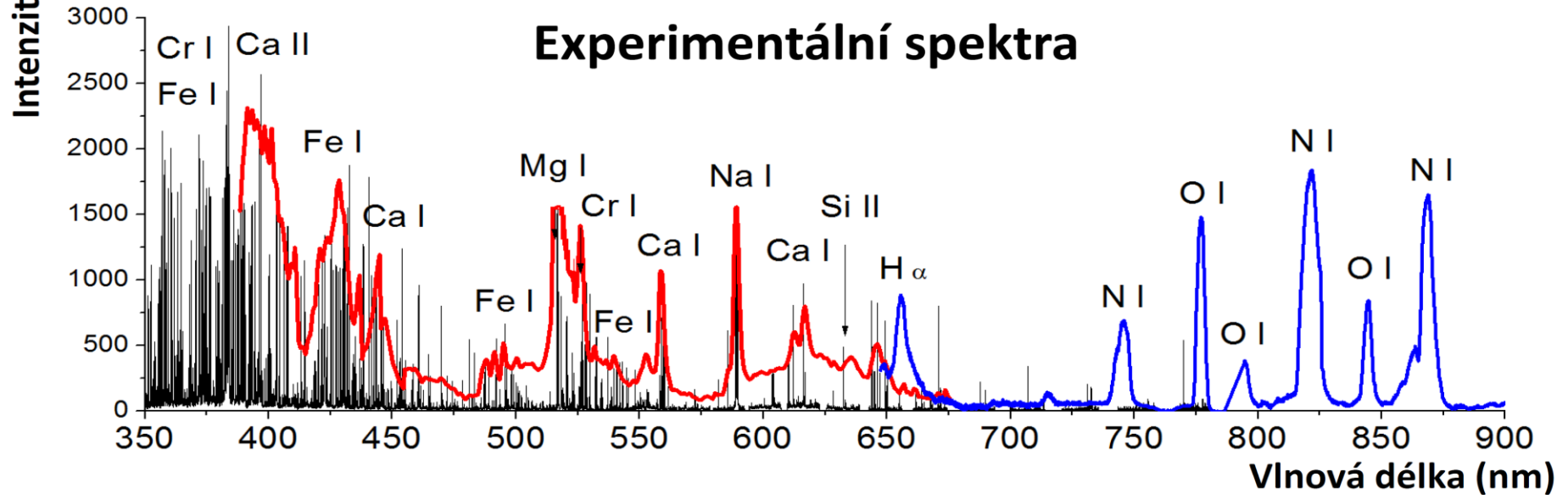
V následující Tabulce 1, str. 30, jsou shrnuty nejvýraznější linie v ablačním spektru, které byly nalezeny kombinací manuální práce, speciálního software a databází (9), (10).

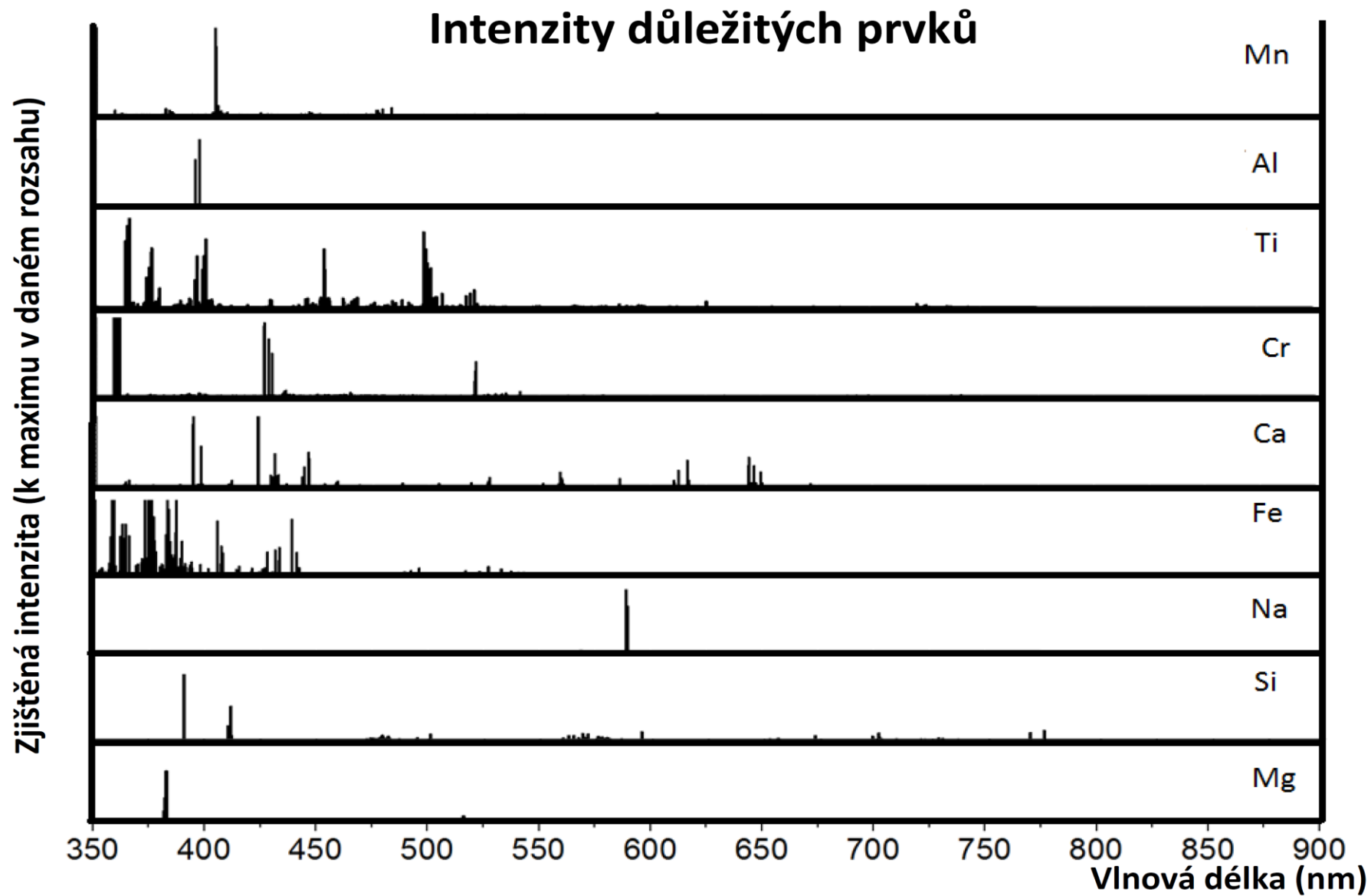
Atlas spekter

# Spektrum Meteorů



# Experimentální spektra





Tabulka hlavních čar

Prvek	Vln. délka (nm)	Exp. intenzita (Arb. J.)	Faktor Aij (s-1)	Aij_exp (s-1)	Aij_g faktor (s-1)	Konfig_hh	Term_hh	J_hh	Energie_hh (cm-1)	Konfig_sh	Term_sh	J_sh
Al I	394.40058	62498	4.99E+07	Neni	9.98E+07	3S2,4s	2s	1/2	25 347.756	3S2,3P	2P*	1/2
Al I	396.152	62498	9.85E+07	Neni	1.97E+08	3S2,4s	2s	1/2	25 347.756	3s2,3P	2P*	3/2
Al I	308.22	26576	Neni	Neni	5.87E+07	3s23d	2D	3/2	32 435	3s23p	2P°	1/2
Al I	309.27	30904	Neni	Neni	8.45E+7	3s23d	2D	5/2	32 435	3s23p	2P°	3/2
Ca I	422.67	62498	Neni	Neni	6.54E+8	3p64s4p	1P°	1	23 652	3p64s2	1S	0
Ca I	445.59	59357	Neni	Neni	1.00E+8	3p64s4d	3D	2	37 751	3p64s4p	3P°	2
Ca I	334.4508	6230.8	1.51E+07	Neni	4.53E+07	3p6,4s,6d	3D	1	45049.073	3p6,4s,4p	3P°	0
Ca I	585.7451	40427	6.60E+07	Neni	3.30E+08	3p6,4p2	1D	2	40719.847	3p6,4s,4p	1P*	1
Ca I	649.965	10892.7	8.10E+06	Neni	4.05E+07	3p6,3d,4p	3F*	2	35730.454	3p6,3d,4s	3D	2
Ca II	373.6902	62498.9	1.70E+08	Neni	3.40E+08	3p6,5s	2S	1/2	52166.93	3p6,4p	2P*	3/2
Co I	351.0414	7451.4	3.80E+06	Neni	3.04E+07	3p6,3d7,(4F),4s,4p,(3P*)	z 4D*	7/2	29294.52	3p6,3d7,4s2	a 4F	7/2
Co I	362.7804	2132.28	4.70E+06	Neni	4.70E+07	3p6,3d7,(4F),4s,4p,(3P*)	z 2G*	9/2	31699.69	3p6,3d8,(3F),4s	b 4F	7/2
Co II	344.63756	11962	4.00E+06	Neni	2.80E+07	3d7,(4F),4p	z 5D*	3	47039.105	3d7,(4P),4s	a 5P	2
Cr I	520.45	62498	Neni	Neni	1.53E+08	3d5(6S)4p	z 5P°	1	26 802	3d5(6S)4s	a 5S	2
Cr I	425.44	62498	Neni	Neni	2.84E+08	3d5(6S)4p	z 7P°	4	23 499	3d5(6S)4s	a 7S	3
Cr I	427.48	62498	Neni	Neni	2.15E+08	3d5(6S)4p	z 7P°	3	23 386	3d5(6S)4s	a 7S	3
Cr I	357.87	60562	Neni	Neni	1.33E+09	3d4(5D)4s4p(3P°)	y 7P°	4	27 935	3d5(6S)4s	a 7S	3
Cr I	359.35	50611	Neni	Neni	1.05E+09	3d4(5D)4s4p(3P°)	y 7P°	3	27 820	3d5(6S)4s	a 7S	3
Cr I	360.53	45986	Neni	Neni	8.10E+08	3d4(5D)4s4p(3P°)	y 7P°	2	27 729	3d5(6S)4s	a 7S	3
Cr I	254.954402	1286	4.80E+07	1.57E+08	1.44E+08	3d5,(4P),4p	u 5P*	1	47021.7112	3d4,4s2	a 5D	1
Cr I	259.18474	1049.81	6.50E+07	5.55E+07	4.55E+08	3d5,(4P),4p	u 5P*	3	46878.558	3d4,4s2	a 5D	4
Cr I	298.864712	3347.7	5.20E+07	1.61E+07	3.64E+08	3d4,(5D),4s,4p,(1P*)	x 5P*	3	41043.3464	3d5,(6S),4s	a 5S	2
Cr I	315.515386	1273	5.70E+07	2.06E+08	7.41E+08	3d5,(2I),4p	x 3I*	6	55741.042	3d4,4s2	a 3H	5
Cr I	416.36187	1799.74	Neni	3.99E+07	3.59E+08	3d4,(3F1),4s,4p,(3P*)	y 5G*	4	44534.429	3d5,(4G),4s	a 5G	4
Cr I	449.685195	11422.4	3.30E+06	9.73E+05	2.31E+07	3d4,(5D),4s,4p,(3P*)	y 5P*	3	29824.6909	3d5,(6S),4s	a 5S	2
Cr I	454.595302	10272.5	2.70E+06	2.94E+06	1.35E+07	3d4,(5D),4s,4p,(3P*)	y 5P*	2	29584.5708	3d5,(6S),4s	a 5S	2
Cr I	471.84198	5539	3.40E+07	1.92E+07	3.74E+08	3d4,4s,5s	f 7D	5	46959.0255	3d4,(5D),4s,4p,(3P*)	z 7F*	6
Cr I	520.603733	62498	5.14E+07	4.70E+07	2.57E+08	3d5,(6S),4p	z 5P*	2	26796.2691	3d5,(6S),4s	a 5S	2
Cr I	520.842555	62498	5.06E+07	8.64E+07	3.54E+08	3d5,(6S),4p	z 5P*	3	26787.464	3d5,(6S),4s	a 5S	2
Cr I	526.571497	30997.3	8.50E+05	2.23E+05	4.25E+06	3d5,(6S),4p	z 5P*	2	26796.2691	3d4,4s2	a 5D	1

Prvek	Vln. délka (nm)	Exp. intenzita (Arb. J.)	Faktor Aij (s-1)	Aij_exp (s-1)	Aij_g faktor (s-1)	Konfig_hh	Term_hh	J_hh	Energie_hh (cm-1)	Konfig_sh	Term_sh	J_sh
Fe I	561.56	12104	Neni	Neni	2.38E+08	3d6(5D)4s (6D)5s	e 5D	4	44 677	3d6(5D)4s4p(3P°)	z 5F°	5
Fe I	527.03	55279	Neni	Neni	1.10E+07	3d6(5D)4s4p(3P°)	z 3D°	1	31 937	3d7(4F)4s	a 3F	2
Fe I	526.66	7441	Neni	Neni	9.90E+07	3d6(5D)4s (6D)5s	e 7D	4	43 163	3d6(5D)4s4p(3P°)	z 5D°	2
Fe I	537.15	44408	Neni	Neni	5.25E+06	3d6(5D)4s4p(3P°)	z 5D°	2	26 339	3d7(4F)4s	a 5F	3
Fe I	401.46	5411	Neni	Neni	1.07E+08	3d6(3F2)4s4p(3P°)	1F°	3	49 242	3d7(2G)4s	a 1G	4
Fe I	526.90	48189	Neni	Neni	1.17E+07	3d64s(4D)4d	3F	2	25 899	3d6(5D)4s4p(1P°)	x 5F°	3
Fe I	407.15	62498	Neni	Neni	3.82E+08	3d6(3H)4s4p(3P°)	y 3G°	4	37 521	3d64s2	b 3F2	3
Fe I	406.35	62498	Neni	Neni	4.66E+08	3d7(4F)4p	y 3F°	3	37 163	3d7(4F)4s	a 3F	3
Fe I	361.87	43613	Neni	Neni	5.05E+08	3d7(4F)4p	z 5G°	3	35 611	3d7(4F)4s	a 5F	2
Fe I	358.12	62241	Neni	Neni	3.00E+08	3d7(4F)4p	z 5G°	6	34 843	3d7(4F)4s	a 5F	5
Fe I	404.58	62498	Neni	Neni	7.76E+08	3d7(4F)4p	y 3F°	4	36 686	3d7(4F)4s	a 3F	4
Fe I	248.353328	3032.4	2.09E+07	7.82E+06	1.05E+08	3d6,(3G),4s,4p,(3P*)	v 5F*	2	48238.847	3d7,(4F),4s	a 5F	2
Fe I	277.207371	2874.46	2.34E+06	2.80E+06	2.57E+07	3d6,(3H),4s,4p,(3P*)	z 5H*	5	42991.697	3d7,(4F),4s	a 5F	5
Fe I	296.525319	6526.51	Neni	4.36E+07	4.80E+08	3d6,(1G2),4s,4p,(3P*)	s 3G*	5	55429.819	3d7,(2G),4s	a 3G	5
Fe I	323.30516	4304.78	4.19E+07	6.40E+07	6.29E+08	3d6,(1I),4s,4p,(3P*)	x 3I*	7	57027.513	3d7,(2H),4s	b 3H	6
Fe I	330.6342	9329.69	5.74E+07	1.59E+08	5.17E+08	3d6,(3G),4s,4p,(3P*)	w 1G*	4	54810.856	3d7,(2G),4s	a 1G	4
Fe I	349.057352	22854.7	6.14E+06	6.32E+06	4.30E+07	3d6,(5D),4s,4p,(3P*)	z 5P*	3	29056.324	3d6,4s2	a 5D	3
Fe I	351.381746	25210.2	3.40E+06	3.11E+06	3.74E+07	3d7,(4F),4p	z 3G*	5	35379.208	3d7,(4F),4s	a 5F	5
Fe I	368.410722	9593.1	2.97E+07	8.51E+07	2.08E+08	3d6,(3F2),4s,4p,(3P*)	v 3D*	3	49135.023	3d7,(2G),4s	a 3G	4
Fe I	378.787991	38095.9	1.29E+07	5.73E+06	6.45E+07	3d7,(4F),4p	y 5F*	2	34547.211	3d7,(4F),4s	a 5F	1
Fe I	386.552292	55787	1.55E+07	7.54E+07	4.65E+07	3d7,(4F),4p	y 5D*	1	34017.103	3d7,(4F),4s	a 5F	1
Fe I	392.791947	52934.4	2.60E+06	4.39E+06	1.30E+07	3d6,(5D),4s,4p,(3P*)	z 5D*	2	26339.696	3d6,4s2	a 5D	1
Fe I	394.87747	14841.5	2.08E+07	3.65E+07	1.87E+08	3d7,(2H),4p	u 3G*	4	51668.186	3d7,(2H),4s	b 3H	5
Fe I	401.453083	5422.72	1.53E+07	4.08E+07	1.07E+08	3d6,(3F2),4s,4p,(3P*)	1F*	3	49477.127	3d7,(2G),4s	a 1G	4
Fe I	421.0343	14388.7	1.48E+07	5.59E+07	4.44E+07	3d6,(5D),4s (6D),5s	e 7D	1	43763.98	3d6,(5D),4s,4p,(3P*)	z 7D*	1
Fe I	426.04736	61017.7	3.99E+07	6.59E+07	4.39E+08	3d6,(5D),4s (6D),5s	e 7D	5	42815.855	3d6,(5D),4s,4p,(3P*)	z 7D*	5
Fe I	489.1492	33703.4	3.08E+07	1.85E+07	2.16E+08	3d6,(5D),4s (6D),5s	e 7D	3	43434.627	3d6,(5D),4s,4p,(3P*)	z 7F*	4
Fe I	492.05021	43972.9	3.58E+07	5.65E+07	3.22E+08	3d6,(5D),4s (6D),5s	e 7D	4	43163.326	3d6,(5D),4s,4p,(3P*)	z 7F*	5
Fe I	542.40673	6425.92	Neni	6.30E+06	9.45E+07	3d7,(4F),4d	e 5H	7	53275.183	3d7,(4F),4p	z 5G*	6
Fe I	542.96962	39769.3	4.27E+05	1.31E+05	2.99E+06	3d6,(5D),4s,4p,(3P*)	z 5D*	3	26140.179	3d7,(4F),4s	a 5F	3
Fe II	275.54	2019	Neni	Neni	2.15E+09	3d64s(6D9/2)6d	2[9/2]	5	107 970	3d6(5D)4s4p(3P°)	z 7F°	5
Fe II	241.33	536	Neni	Neni	4.08E+08	3d6(5D)4p	z 6F°	3/2	106 139	3d6(5D)4s	a 6D	1/2
Fe II	242.41	217	Neni	Neni	2.65E+09	3d6(3F2)4p	y 4G°	11/2	127 614	3d6(3F2)4s	b 4F	9/2
Fe II	245.88	477	Neni	Neni	2.77E+09	3d6(3G)4p	y 4H°	11/2	130 201	3d6(3G)4s	a 4G	9/2
Fe II	257.44	431	Neni	Neni	9.60E+08	3d6(3P2)4p	z 4S°	3/2	123 401	3d6(3P2)4s	b 4P	5/2
Fe II	258.26	337	Neni	Neni	3.50E+08	3d6(5D)4p	z 4P°	3/2	111 128	3d6(5D)4s	a 4D	3/2
Fe II	262.83	482	Neni	Neni	3.50E+08	3d6(5D)4p	z 6D°	3/2	102 751	3d6(5D)4s	a 6D	1/2
Fe II	239.562498	401	2.59E+08	Neni	2.59E+09	3d6,(5D),4p	z 6F*	9/2	42114.838	3d6,(5D),4s	a 6D	7/2
Fe II	251.438291	3935	2.11E+08	Neni	1.69E+09	3d6,(3G),4p	x 2G*	7/2	70523.694	3d6,(3G),4s	b 2G	7/2

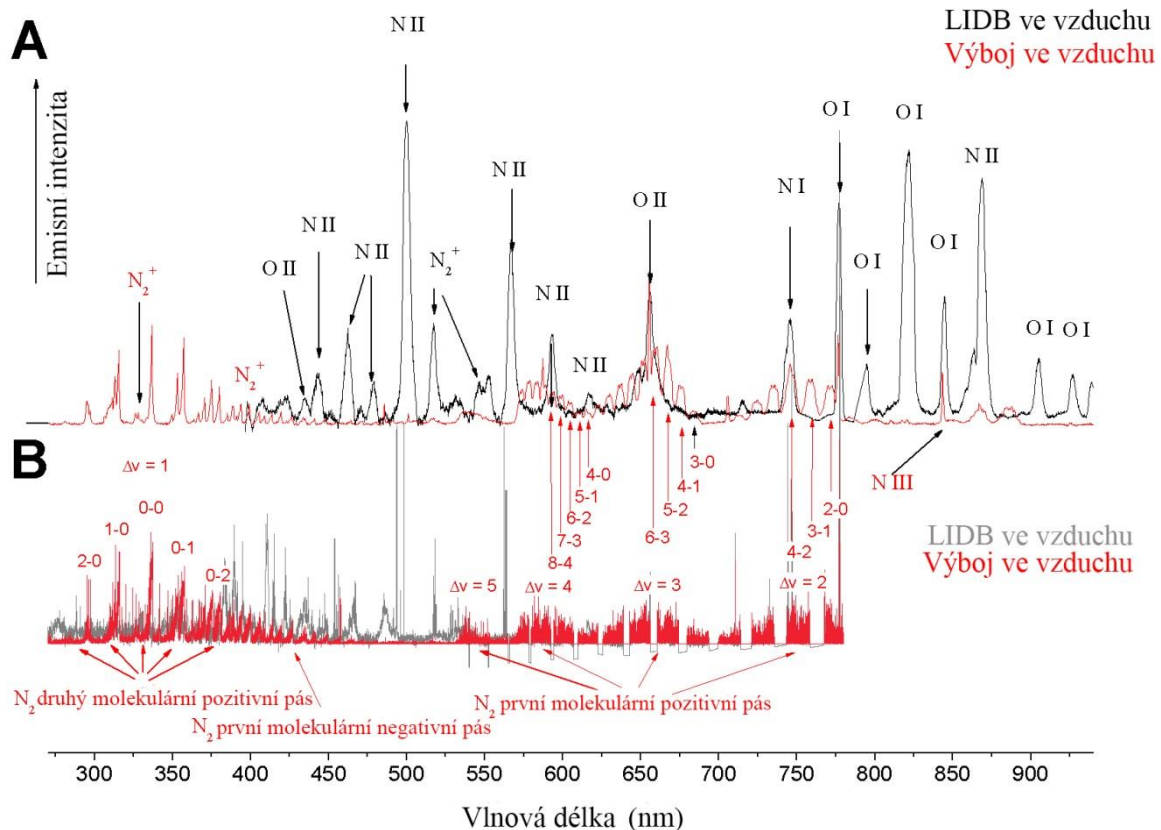


Prvek	Vln. délka (nm)	Exp. intenzita (Arb. J.)	Faktor Aij (s-1)	Aij_exp (s-1)	Aij.g faktor (s-1)	Konfig_hh	Term_hh	J_hh	Energie_hh (cm-1)	Konfig_sh	Term_sh	J_sh
Mg I	517.27	62498	Neni	Neni	1.01E+08	3s4s	3S	1	41 197	3s3p	3P°	1
Mg I	518.36	62498	Neni	Neni	1.68E+08	3s4s	3S	1	41 197	3s3p	3P°	2
Mg I	285.21	34000	Neni	Neni	1.00E+08	3s3p	1P°	1	35 051	2p63s2	1S	0
Mg I	278.2971	5825.06	2.14E+08	Neni	6.42E+08	3p2	3P	1	57833.4	3s,3p	3P*	2
Mg I	309.29863	30904	3.74E+07	Neni	1.87E+08	3s,4d	3D	2	54192.294	3s,3p	3P*	1
Mg I	382.93547	62498	8.99E+07	Neni	2.70E+08	3s,3d	3D	1	47957.058	3s,3p	3P*	0
Mg I	383.2301	62498	2.20E-05	Neni	1.54E-04	3s,3d	3D	3	47957.045	3s,3p	3P*	1
Mg I	383.829	62498	1.80E-06	Neni	5.40E-06	3s,3d	3D	1	47957.058	3s,3p	3P*	2
Mg I	516.73213	62498	1.13E+07	Neni	3.39E+07	3s,4s	3S	1	41197.403	3s,3p	3P*	0
Mg II	280.2705	10147	2.57E+08	Neni	5.14E+08	2p6,3p	2P*	1/2	35669.31	2p6,3s	2S	1/2
Na I	588.9950943	61998	6.16E+07	Neni	2.46E+08	2p6,3p	2P*	3/2	16973.36619	2p6,3s	2S	1/2
Na I	589.5924237	55967	6.14E+07	Neni	1.23E+08	2p6,3p	2P*	1/2	16956.17025	2p6,3s	2S	1/2
Na II	261.1811	1697.62	2.20E+08	Neni	1.10E+09	2s2,2p5,(2P*<3/2>),4s	2[3/2]*	2	331496.51	2s2,2p5,3p	3S	1
Ni I	351.03	7186	Neni	Neni	1.20E+08	3d9(2D)4p	3P°	0	30 192	3d9(2D)4s	3D	1
Ni I	347.25	8663	Neni	Neni	8.40E+07	3d9(2D)4p	°	3	29 669	3d9(2D)4s	3D	2
Ni I	343.36	14455	Neni	Neni	1.20E+08	3d9(2D)4p	3F°	3	29 321	3d9(2D)4s	3D	3
Ni I	344.63	11962	Neni	Neni	2.20E+08	3d9(2D)4p	3D°	2	29 888	3d9(2D)4s	3D	2
Ni I	349.30	13425	Neni	Neni	2.90E+08	3d9(2D)4p	3P°	1	29 501	3d9(2D)4s	3D	2
Ni I	346.17	11391	Neni	Neni	2.40E+08	3d8(3F)4s4p(3P°)	5F°	4	29 084	3d9(2D)4s	3D	3
Ni I	305.08	4163	Neni	Neni	5.40E+08	3d8(3F)4s4p(3P°)	3F°	4	32 973	3d9(2D)4s	3D	3
Ni I	352.45	23212	Neni	Neni	5.00E+08	3d9(2D)4p	3P°	2	28 569	3d9(2D)4s	3D	3
Ni I	345.29	5049	Neni	Neni	6.90E+07	3d8(3F)4s4p(3P°)	5F°	3	29 833	3d9(2D)4s	3D	2
Ni I	345.85	12567	Neni	Neni	3.00E+08	3d9(2D)4p	3F°	2	30 619	3d9(2D)4s	3D	1
Ni I	313.41	7625	Neni	Neni	3.60E+08	3d8(3F)4s4p(3P°)	3D°	2	33 611	3d9(2D)4s	3D	1
Ni I	336.9563	11072	1.80E+07	Neni	1.26E+08	3d9,(2D),4p	*	3	29668.918	3d8,(3F),4s2	3F	4
Ni I	339.1043	4344	6.60E+06	Neni	5.94E+07	3d9,(2D),4p	3F*	4	29480.989	3d8,(3F),4s2	3F	4
Ni I	351.5052	15199	4.20E+07	Neni	2.94E+08	3d9,(2D),4p	3F*	3	29320.762	3d9,(2D),4s	3D	2
Ni I	361.9391	20649	6.60E+07	Neni	4.62E+08	3d9,(2D),4p	1F*	3	31031.02	3d9,(2D),4s	1D	2
Ni I	373.681	62604	1.40E+06	Neni	7.00E+06	3d8,(3F),4s,4p,(3P*)	5F*	2	30163.124	3d9,(2D),4s	1D	2
Ni I	385.8297	11093	6.90E+06	Neni	4.83E+07	3d9,(2D),4p	3F*	3	29320.762	3d9,(2D),4s	1D	2

Prvek	Vln. délka (nm)	Exp. intenzita (Arb. J.)	Faktor Aij (s-1)	Aij_exp (s-1)	Aij.g faktor (s-1)	Konfig_hh	Term_hh	J_hh	Energie_hh (cm-1)	Konfig_sh	Term_sh	J_sh
Si I	243.52	1520	Neni	Neni	2.22E+08	3s23p3d	1D°	2	47 352	3s23p2	1D	2
Si I	221.67	466	Neni	Neni	3.18E+08	3s3p3	3D°	3	45 321	3s23p2	3P	2
Si I	252.41	3311	Neni	Neni	2.22E+08	3s23p4s	3P°	0	39 683	3s23p2	3P	1
Si I	252.85	2870	Neni	Neni	2.71E+08	3s23p4s	3P°	1	39 760	3s23p2	3P	2
Si I	288.16	16960	Neni	Neni	6.51E+08	3s23p4s	1P°	1	40 991	3s23p2	1D	2
Si I	251.61	3066	Neni	Neni	8.40E+08	3s23p4s	3P°	2	39 955	3s23p2	3P	2
Si I	250.6897	3617	5.47E+07	Neni	2.74E+08	3s2,3p,4s	3P*	2	39955.053	3s2,3p2	3P	1
Si I	298.7643	3600.77	2.66E+06	Neni	7.98E+06	3s2,3p,4s	3P*	1	39760.285	3s2,3p2	1D	2
Si I	500.6059	16345.2	2.80E+06	Neni	1.40E+07	3s2,3p,(2P*<3/2>),6p<3/2>	(3/2,3/2)	2	60962.105	3s2,3p,4s	1P*	1
Ti I	252.98707	2871.73	3.80E+07	5.76E+07	1.90E+08	3d3,(2D2),4p	s 3D*	2	39685.964	3d2,4s2	a 3F	3
Ti I	368.73393	46517.8	3.68E+05	7.12E+07	2.58E+06	3d2,(3F),4s,4p,(1P*)	y 3G*	3	27498.982	3d2,4s2	a 3F	4
Ti I	395.82055	15460.2	4.88E+07	3.10E+06	3.42E+08	3d3,(4F),4p	y 3D*	3	25643.701	3d2,4s2	a 3F	4
Ti I	454.87635	4926.4	2.85E+07	1.13E+07	1.43E+08	3d3,(4F),4p	y 5F*	2	28638.841	3d3,(4F),4s	a 5F	3
Ti I	471.01837	3057	Neni	5.64E+07	3.95E+08	3d3,(2P),4p	t 3D*	3	38764.844	3d3,(2D2),4s	a 3D	3
Ti I	498.17305	29985	6.60E+07	1.63E+07	8.58E+08	3d3,(4F),4p	y 5G*	6	26910.709	3d3,(4F),4s	a 5F	5
Ti I	499.1066	27480	5.84E+07	3.51E+07	6.42E+08	3d3,(4F),4p	y 5G*	5	26772.968	3d3,(4F),4s	a 5F	4
Ti I	499.9503	20897	5.27E+07	3.30E+07	4.74E+08	3d3,(4F),4p	y 5G*	4	26657.416	3d3,(4F),4s	a 5F	3
Ti I	500.72093	16298	4.92E+07	2.02E+07	3.44E+08	3d3,(4F),4p	y 5G*	3	26564.4	3d3,(4F),4s	a 5F	2
Ti I	501.41861	12686	5.08E+06	8.22E+05	1.52E+07	3d2,(3F),4s,4p,(3P*)	z 3D*	1	19937.855	3d2,4s2	a 3F	2

### 3.2 Spektroskopie elektrického výboje a laserové jiskry ve vzduchu

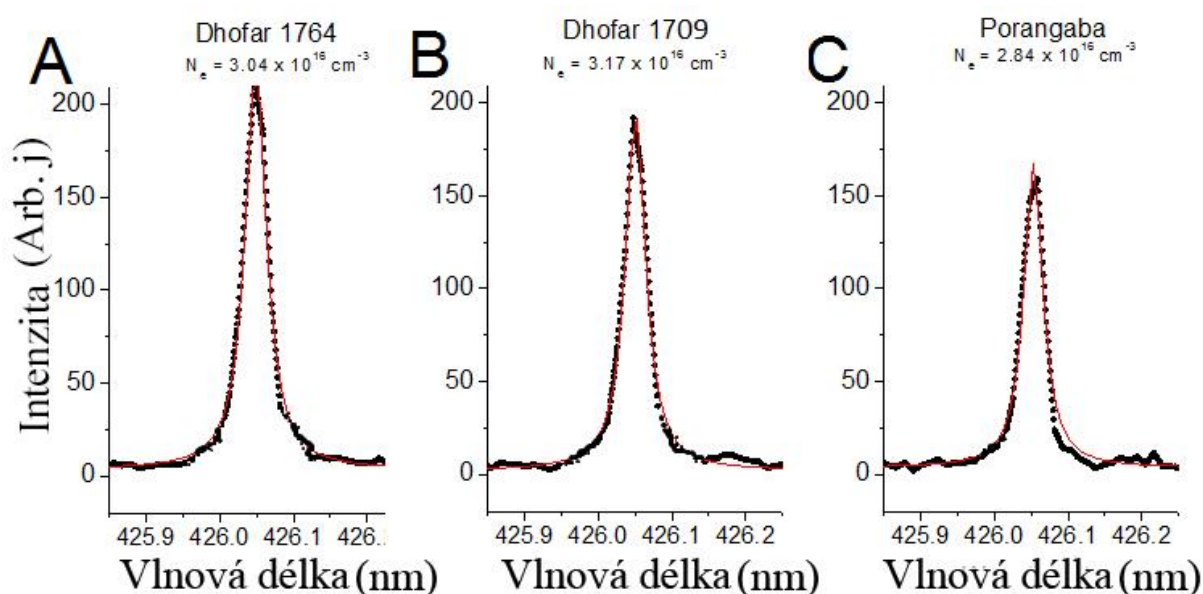
Jelikož v emisních spektrech meteorů jsou pozorovány rovněž dominující atmosférické linie, byla změřena také spektra laserové jiskry a výbojů ve vzduchu. Ve výboji jsme detekovali silnou emisi molekulárního dusíku  $N_2$  ( $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ , okolo 330 nm, druhý pozitivní pás),  $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ , okolo 650 nm, první pozitivní pás) a velice slabou emisi  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ , první negativní pás). Nejvíce patrné atomární čáry přísluší liniím neutrálních atomů kyslíku O I, dusíku N I. Pro kvalitativní přiřazení atmosférických emisních čar jsou tato data použita při interpretaci spekter meteorů v následující části této studie.



Obrázek 11: Panel A ukazuje nízko rozlišené spektrum zaznamenané meteorickou kamerou, panel B popisuje vysoce rozlišené spektrum zaznamenané Echelle spektrografem. Spektra, která jsou vyobrazena černou a šedou barvou patří laserové jiskřivce ve vzduchu a červené a fialové elektrickému výboji. Nenápadnější atomární linie (černá písmena v panelu A) a molekulární skupiny ( $N_2$  a  $N_2^+$ ) jsou vyobrazeny v obou panelech.

### 3.3 Kvantitativní analýza složení vzorků meteoritů a plazmatu meteorů Perseidy a Leonidy

V prvním kroku kvantitativní analýzy komparativních laboratorních ablačních spekter meteoritů pomocí metody bezkalibrační analýzy CF-LIBS, která byla následně aplikována pro kvantitativní analýzu spekter dvou meteorů, Leonidy a Perseidy, byla určena elektronová hustota plazmatu výpočtem podle rovnice (17). Tento parametr rovněž ukazuje, zda je zachováno McWhirterovo kritérium pro lokální termodynamickou rovnováhu LTE plazmatu (str. 17, rovnice (17)). Jak již bylo zmíněno, profily linií v LIB plazmatu jsou řízeny především Starkovým rozšířením způsobeným kolizemi s elektrony.



Obrázek 12: Lorentzův fit Fe I emisní linie všech tří vzorků. Odhadovaná střední elektronová hustota je  $3.02 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Obrázek 12 ukazuje Lorentzův fit emisní linie Fe I na 426.03 nm ve všech ablačních spektrech. Pro tuto snadno detekovatelnou linii, Konjević a kol.(13) určil parametr linie  $\Omega = 0.11 \text{ \AA/nm}$ . Použitím těchto hodnot a plné šířky v polovině výšky (FWHM) linie ve všech třech měřeních určené pomocí fitu Lorentzovým profilem pomocí rovnice (18), získáme z rovnice (19) střední elektronovou hustotu  $3.02 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Konkrétní výsledky z každého spektra jsou zobrazeny v obrázku 12 a v tabulce X. Jelikož je splněna nerovnice X, také McWhirterovo kritérium pro LTE plazma je splněno. Pro srovnání vypočítejme hypotetickou hodnotu FWHM, pokud by byla dána pouze Dopplerovým rozšířením linie z rovnice (znovu v jednotkách SI):

$$FWHM = \frac{2v_0}{c} \sqrt{\frac{2k_B T \ln 2}{m}} \quad (27)$$

kde  $v_0$  je frekvence přechodu,  $c$  je rychlost světla,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta a  $m$  je hmotnost prvku (v případě mnohoatomových specií musí být použita redukovaná hmotnost). Pro linii zmíněnou již dříve, je frekvence rovna  $6.14 \times 10^9 \text{ Hz}$ , což odpovídá  $0.0037 \text{ nm}$ . To je ale desetkrát méně, než celková FWHM odpovídající Starkovu rozšíření.

Teplota plazmatu z experimentálního vysoce rozlišeného spektra byla určena pomocí Boltzmannova a Saha–Boltzmannova fitu Fe I a Fe II čar. Každá jednotlivá linie byla opět fitována Lorentzovým profilem a byla vypočtena příslušná integrální intenzita. Pro neutrální linie jsou hodnoty pro osy X a Y vynášeny do příslušného diagramu podle následujících rovnic:

$$X: \ln\left(\frac{I(\nu)}{A_{ij} \cdot g_i \cdot \nu_{ij}}\right) \quad (28)$$

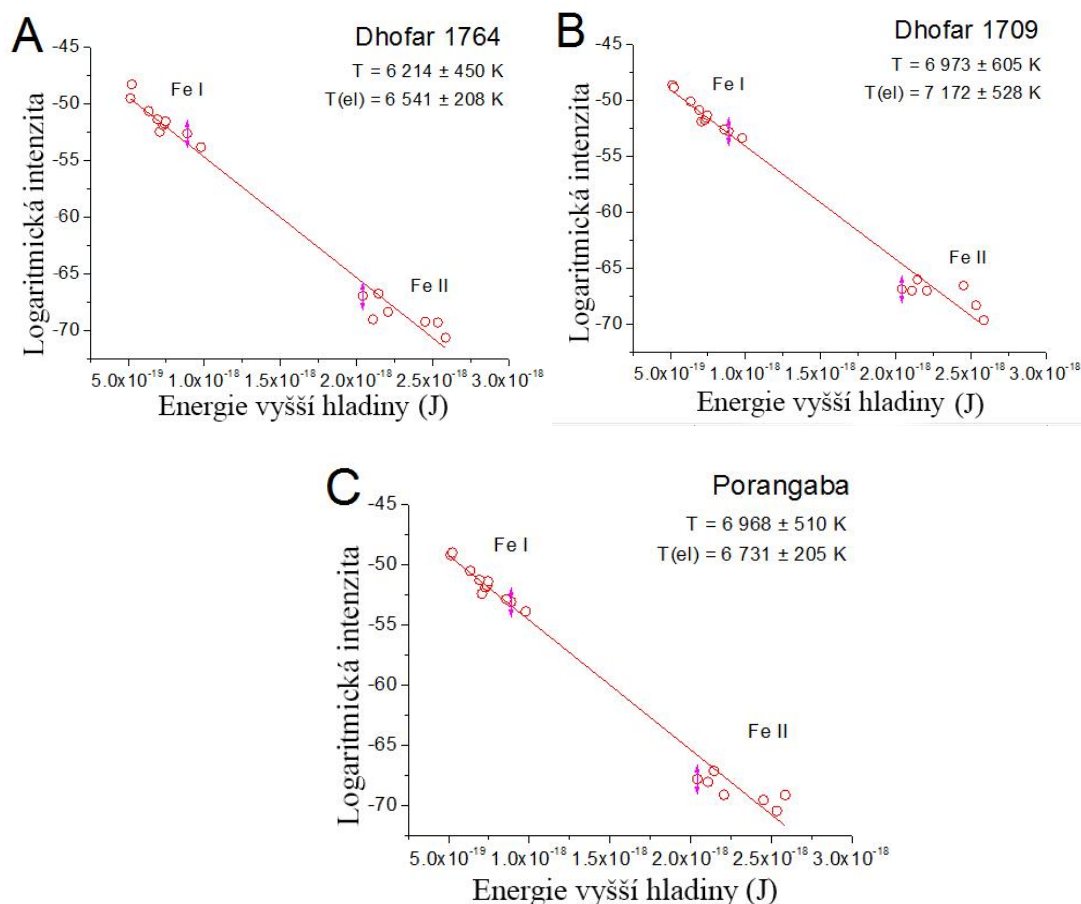
$$Y: E_j \quad (29)$$

V případě ionizovaných Fe II linií jsou koordináty pro graf získávány z následujících rovnic:

$$X: (E_j + E_{ion}) \quad (30)$$

$$Y: \ln\left(\frac{I(\nu)}{A_{ij} \cdot g_i \cdot \nu_{ij}}\right) - \ln\left(\frac{2(2\pi \cdot m_e \cdot k_B \cdot T)^{\frac{3}{2}}}{N_e \cdot h^3}\right) \quad (31)$$

Směrnice přímků odpovídají elektronové teplotě  $T_e$ , která je vypočítána podle rovnice (13). Teploty získané fitem závislosti logaritmické hodnoty intenzity neutrálních linií Fe I podle rovnice (14) korespondují s fitem neutrálních a ionizovaných čar v Saha–Boltzmannově plotu. Kritérium LTE plazmatu dle rovnice (16) bylo opět splněno. Můžeme vidět, že v grafu (Obrázek 13) lze příslušná data fitovat pomocí lineární regrese.

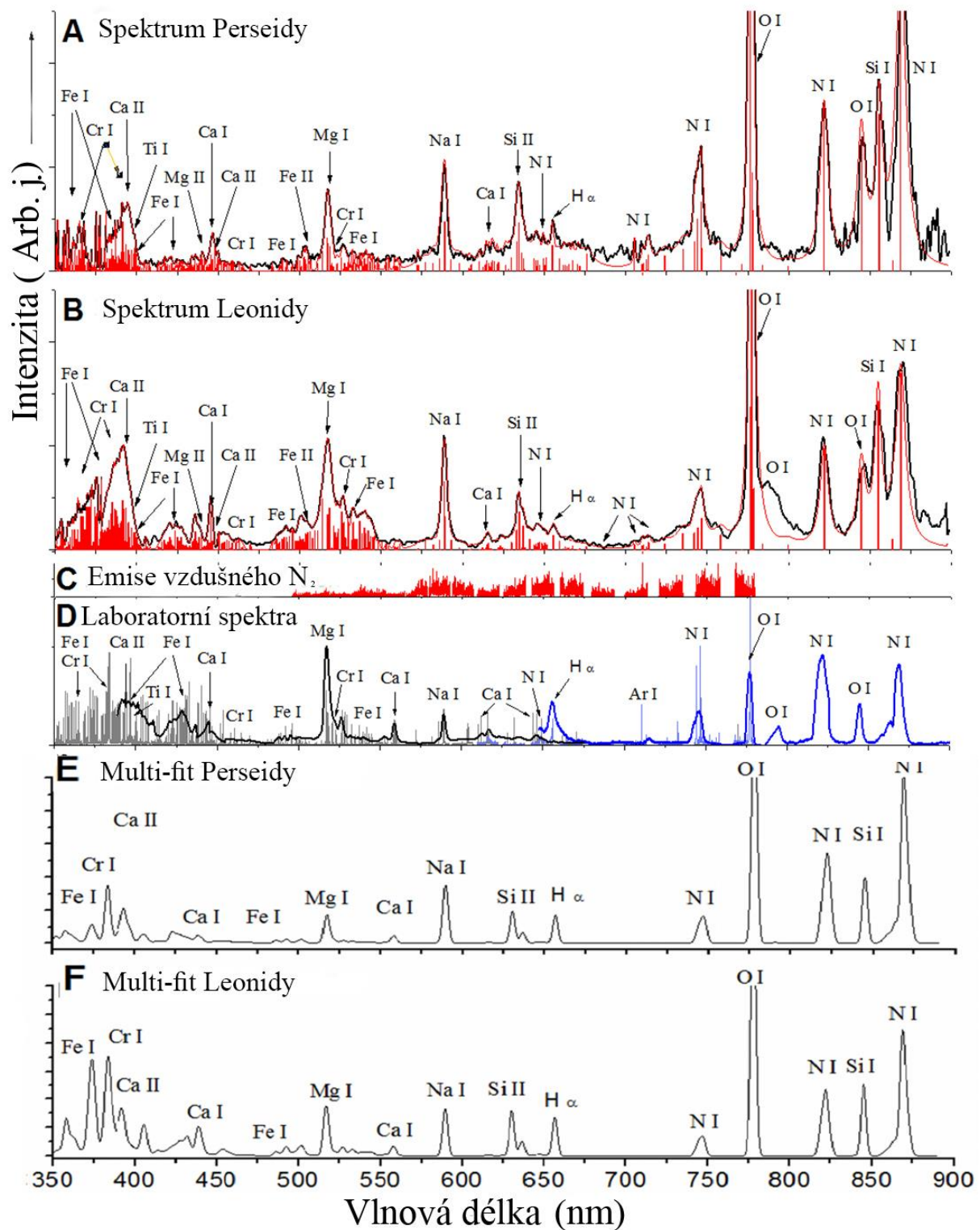


Obrázek 13: Saha–Boltzmannův diagram vybraných Fe I a Fe II linií.

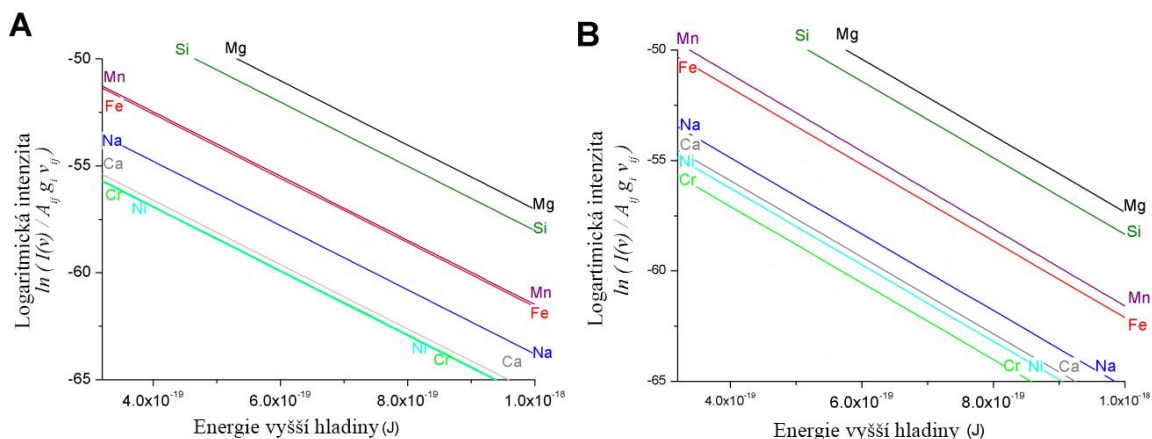
Výsledky této komparativní spektroskopické analýzy jsou dále shrnuty v Tabulce 2 na str. 39 spolu s výsledky stejné analýzy pro případ dvou vybraných meteorů, Perseidy a Leonidy.

Pomocí bezkalibrační metody (CF-LIBS) podle rovnic (10) – (24) a užitím rovnice (25) jsme určili koncentrace  $C_S$  prvků s nejvíce intenzivními liniemi jako například: Na, Mg, Fe, Ni, Cr, Al, Si a Ca. Výsledky jsou ukázány níže v tabulce shrnující srovnání analýzy Perseidy, Leonidy a ablační analýzy meteoritů. Po ověření této metody kvantitativní analýzy na laboratorních vzorcích jsme přistoupili ke kvantitativní interpretaci vybraných spekter dvou meteorů, Perseidy a Leonidy.

Na základě znalosti pozic a intenzity konkrétních linií Mg I, Si I, Fe I, Na I, Ca I, Cr I, Mn I a Ni I jsme fitovali nízce rozlišené spektrum Perseidy a Leonidy pomocí konvoluce vysoce rozlišených spektrálních čar. Výsledek je v Obrázku 14 na str. 38. Tzv. stick diagram obsahuje pozice a intenzity konkrétních linií, červená křivka reprezentuje nízce rozlišené spektrum. Jednotlivé linie mohou být následně podrobeny stejné bezkalibrační analýze, jakou jsme použili v případě vysoce rozlišených ablačních spekter meteoritů, neboť z parametrů jednotlivých linií použitých pro konvoluci výsledného spektra meteorů známe opět intenzity jednotlivých spektrálních čar. Na základě těchto dat jsme bezkalibrační metodou (CF-LIBS) rekonstruovali Boltzmannovu rovinu zobrazenou na Obrázku 15 na str. 39, kde hodnoty na ose Y odpovídají zjištěným logaritickým intenzitám individuálních linií konkrétních prvků ve spektru meteoru a hodnoty na ose X jsou energie vyšších energetických stavů každé individuální linie.



Obrázek 14: Části A a B zobrazují přiřazení linií spekter Perseidy a Leonidy (vyznačeno černě) spolu s liniemi simulovanými pomocí programu Fytik a zkušební verzi programu MeteorMaster. Část C obsahuje pozice a intenzity spektra molekulárního dusíku. Část D ukazuje experimentální spektrum laserové ablace chondritu, které bylo vypočítáno jako suma Vysoce rozlišené Echelle spektrum je zobrazeno šedými liniemi, černě je pak zobrazeno spektrum získané astronomickým spektrografem. Vývoj ve vzduchu z Echelle spektrografu je zobrazeno modře, nízké rozlišené spektrum získané kamerou pak tmavě modrou barvou. Části E a F ukazují fit vytvořený z asi 22 000 linií získaných z databáze NIST (3).



Obrázek 15. Grafický výsledek analýzy prvkového složení u spekter Perseidy a Leonidy bezkalibrační metodou (CF-LIBS). Každá linie reprezentuje výpočet konkrétní Boltzmannovi roviny. Reciproká hodnota jejich směrnice odpovídá teplotám konkrétních prvků podle rovnice (13), z tohoto grafu lze také vyčíst faktor  $q$  faktor, který je úměrný koncentracím prvků.

Spektrum	Fe	Na	Mg	Si	Ca	Cr	Mn	Ni	Poznámka
Mikrometeority	0.9	0.06	1	1.2	0.03	0.02		0.04	Podle publ. Schramm
C1 skupina	0.8	0.05	1	0.9	0.1	0.01	0.01		Souborná studie Anderse
CM skupina	0.8	0.03	1	1.0	0.07	0.01		0.04	Souborná studie Masona
L6 Sahara 98222 L6	0.9		1	1.2	0.1		0.02	0.02	CF-LIBS dle Dell Aglia
H5 Košice	2.1	0.1	1	1.3	0.1	0.03	0.02	0.04	CF-LIBS dle Ozdina
CV3 Dhofar 1764	1.2	0.003	1	0.8	0.1	0.02	0.01	0.06	CF-LIBS v této práci
LL4 Dhofar 1709	1.4	0.02	1	1.2	0.2	0.05	0.02	0.09	
L4 Porangaba	1.5	0.03	1	1.6	0.2	0.05	0.03	0.1	
Halley komet.prach	0.5	0.1	1	1.8	0.1	0.01	0.01		
Wild 2	1				0.005	0.006	0.005	0.028	Analýza Stardust
Perseida 0	0.5	0.05	1		0.03	0.005	0.01		Hlavní komponent
	1.0		1	2.5					Hlavní komponent
	0.5	0.05	1		0.03	0.01	0.01		Hlavní komponent
	0.9		1	1.8					Hlavní komponent
Perseida 1	0.8	0.00074	1	0.9	0.04	0.01	0.002		Podle Rodrigueze
		0.1							
Perseida 2	0.8	0.0008	1	1.1	0.0	0.01	0.003		
		0.1							
Perseida 3	1.0	0.00047	1	1.2	0.03	0.01	0.01		
		0.1							
Perseida 4	1.1	0.00052	1	1.0	0.1	0.01	0.01		
		0.1							
Leonida	1.0	0.1	1		0.03	0.005	0.01		
Perseida 2015	0.8	0.0019	1	3.1	0.0005	0.002	0.08	0.02	
		0.38			0.033				
Leonida 2015	1.0	0.0012	1	1.5	0.0004	0.002	0.08	0.005	CF-LIBS v této práci
		0.24			0.08				

Tabulka 2: Výsledky bezkalibrační analýzy složení meteorického plazmatu ve srovnání s výsledky zvolených prací jiných autorů. Reference: (25), (26), (27), (28), (23), (29), (30), (14), (18).



Výsledné prvkové složení je vypočítáno opět použitím rovnic (24) a (25). Obrázek 8 ukazuje výsledek fitování 398 detekovaných linií konkrétních prvků v Boltzmannově rovině. Směrnice tohoto fitu v Boltzmannově rovině odpovídá teplotě 4 177 K pro Leonidu a 4 667 K pro Perseidu. Shodně s postupem pro analýzu vzorků meteoritů jsme podle rovnic (10) – (24) a užitím rovnice (25) určili koncentrace  $C_S$  kvantifikovaných prvků. Výsledky kvantitativní bezkalibrační analýzy jsou zobrazeny v tabulce 2.

Výpočty týkající se prvkového složení použitím této metody jsou velmi blízké těm, které ve své práci publikoval Borovička a kol. (14) a Trigo–Rodríguez a kol. (19). Avšak naše surová data ukázala, že podle jejich dříve publikovaných prací, dochází k odchylce mezi očekávanými a vypočítanými poměrnými koncentracemi Ca I/Mg I a Na I/Mg I. Ty se však podařilo opravit na základě výpočtů Borovičky a kol. (14), který uvažuje stupeň ionizace těchto dvou alkalických prvků.

Abychom srovnali výhody takovéto simulace s interpretací spekter pomocí hrubé simulace provedené na základě databázových dat, provedl Petr Kubelík spolu s Vojtěchem Laitlem pomocí skriptu připravovaného programu MeteorMaster a databáze NIST simulaci spektra meteorů. Knihovna spektrálních čar vzata přímo z databáze NIST neobsahuje všechny linie prvků. Je zřejmé, že bez korekcí intenzit konkrétních linií lze hůře dosáhnout naprostého souladu fitu. Výsledky této hrubé simulace zobrazené na panelu E a F Obrázku 14 na str. 38 ukazují, že naprostého souladu fitu meteorického spektra a umělého spektra vypočteného na základě databázových údajů nelze dosáhnout. Je to nemožné kvůli závislosti na matici, tzv. self–absorpci a dalším faktorům.

Navzdory tomu, že bezkalibrační analýza laserem indukovaného průrazu (CF–LIBS) vyžaduje splnění určitých kritérií jako například existenci plazmatu v lokální termodynamické rovnováze (LTE), naše výsledky na základě shody výpočtu s předchozími daty publikovanými v případě analýzy Perseid a Leonid dokazují, že tato metoda je aplikovatelná pro určení složení meteorického plazmatu. V metodě LIBS je pro ablační plazma určena McWhirterovým kritériem minimální elektronová hustota na  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , aby zůstala zachována podmínka existence LTE plazmatu. Avšak v našem meteorickém plazmatu byla Dyrudem a kol. (31) určena elektronová hustota u Leonidy od  $3 \times 10^{12}$  do  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  a u Perseidy až do  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . V případě Perseidy 2015, analyzované v této studii, byla pozorována maximální hodnota elektronové hustoty pomocí SID monitoru na  $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Avšak překvapivě, za podmínek vzdálených od elektronových hustot vyžadovaných McWhirterovým kritériem v řádu  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , naše pozorování ukazují, že metoda bezkalibrační analýzy je aplikovatelná. Rovněž Jenniskens (32) ukazuje dobrou shodu s podmínkami existence LTE plazmatu založených na srovnání velikostí závislosti teplot emise dusíku a kyslíku s modely plazmatu ve vzduchu. Počáteční fáze excitace při průletu tělesa atmosférou neprobíhá při lokální termodynamické rovnováze, ale rozpínající se plazma spolu s tím vzdušným se stává dostatečně horké tak, že se blíží lokální termodynamické rovnováze, jako je zmíněno například v (33). Jak je vidět, podmínky LTE plazmatu v případě meteorů nevyžadují tak vysoké elektronové hustoty.

## 4 Závěr

V rámci samostatné odborné činnosti jsme provedli spektrální analýzu několika etalonů vzorků meteoritů a pořizena spektra jsme srovnali se spektry reálných meteorů. Byl sestaven seznam čar, které patrně dominují v ablačním spektru. Bylo zjištěno, že ve spektrech meteorů dominuje řada linií, které však v laboratorních spektrech nemají významnou intenzitu, ačkoliv byly také detekovány. Jedná se zejména o velmi silné čáry Ca II a Si II. Pomocí metody bezkalibrační analýzy jsme následně provedli diagnostiku prvkového složení použitých etalonů a tuto metodu pak aplikovali při analýze spekter meteorů. Na základě znalosti polohy charakteristických čar jsme mohli vypočítat konvoluci jednotlivých spektrálních čar tak, aby spektrum odpovídalo měření pomocí spektrální kamery, která dosahuje řádově nižších rozlišení, než laboratorní spektrograf. Tuto metodu jsme otestovali na dvou meteorech, u nichž byla provedena stejná analýza pomocí simulace umělých spekter (Perseida a Leonida). Metoda výpočtu pomocí bezkalibrační analýzy poskytla velmi podobné údaje. Tím bylo ověřeno, že tato metoda, která je široce aplikována pro vyhodnocování laboratorních ablačních spekter (tedy v analýze prvkového složení různých vzorků a v metalurgické analýze), je aplikovatelná též pro základní analýzu prvkového složení plazmatu meteorů. Provedli jsme také celou řadu srovnávacích měření, která měla za cíl porovnat záznam meteorických kamer a vysoce rozlišených spekter.

## 5 Použitá literatura

1. Martins Z, Modica P, Zanda B, D'Hendecourt LLS (2015) The amino acid and hydrocarbon contents of the Paris meteorite: Insights into the most primitive CM chondrite. *Meteorit Planet Sci* 50(5):926–943.
2. Ceplecha Z, Revelle DO (2005) Fragmentation model of meteoroid motion, mass loss, and radiation in the atmosphere. *Meteorit Planet Sci* 40(1):35–54.
3. Ceplecha Z, et al. (1998) Meteor phenomena and bodies. *Space Sci Rev* 84(3–4):327–471.
4. CEPLECHA Z, MCCROSKY RE (1976) FIREBALL END HEIGHTS - DIAGNOSTIC FOR STRUCTURE OF METEORIC MATERIAL. *J Geophys Res* 81(35):6257–6275.
5. CEPLECHA Z, SPURNY P, BOROVIČKA J, KECLIKOVA J (1993) ATMOSPHERIC FRAGMENTATION OF METEOROIDS. *Astron Astrophys* 279(2):615–626.
6. BROWN P, et al. (1994) THE ORBIT AND ATMOSPHERIC TRAJECTORY OF THE PEEKSKILL METEORITE FROM VIDEO RECORDS. *Nature* 367(6464):624–626.
7. MCCROSKY RE, CEPLECHA Z (1970) FIREBALLS AND PHYSICAL THEORY OF METEORS. *Bull Astron INSTITUTES Czechoslov* 21(5):271-.
8. R.R. S, Hawkins GS (1963) Statistics of meteor streams. *Smithson Contrib Astrophys* 7:261–286.
9. Kramida A, Ralchenko Y, Reader J, NIST ASD Team (2015) NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. <http://physics.nist.gov/asd>.
10. The Atomic Linelist TA (2016) The Atomic Linelist V2.05B19. *At Linelist V205B19*:<http://www.pa.uky.edu/~peter/newpage/>.
11. Hornackova M, et al. (2014) Calibration-free laser induced breakdown spectroscopy as an alternative method for found meteorite fragments analysis. *Eur Phys JOURNAL-APPLIED Phys* 66(1). doi:10.1051/epjap/2014130465.
12. Ciucci A, et al. (1999) New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy. *Appl Spectrosc* 53(8):960–964.
13. Konjević N (2002) Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms (A Critical Review of Selected Data for the Period 1989 Through 2000). *J Phys Chem Ref Data* 31(3):819.
14. Borovička J, Betlem H (1997) Spectral analysis of two Perseid meteors. *Planet Space Sci* 45(5):563–575.
15. Jenniskens P (2007) Quantitative meteor spectroscopy: Elemental abundances. *Adv Sp Res* 39(4):491–512.
16. Carbary JF, Morrison D, Romick GJ, Yee JH (2003) Leonid meteor spectrum from 110 to 860 nm. *Icarus* 161(2):223–234.
17. Borovička J, Stork R, Bocek J (1999) First results from video spectroscopy of 1998 Leonid meteors. *Meteorit Planet Sci* 34(6):987–994.
18. Trigo-Rodriguez JM, Llorca J, Borovička J, Fabregat J (2003) Chemical abundances determined from meteor spectra: I. Ratios of the main chemical elements. *Meteorit Planet Sci* 38(8):1283–1294.
19. Trigo-Rodriguez JM, Llorca J, Fabregat J (2004) Chemical abundances determined from meteor spectra - II. Evidence for enlarged sodium abundances in meteoroids. *Mon Not R Astron Soc* 348(3):802–810.
20. Madiedo JM, et al. (2014) Analysis of two superbolides with a cometary origin observed over the Iberian Peninsula. *Icarus* 233:27–35.

21. Madiedo JM, et al. (2014) Analysis of bright Taurid fireballs and their ability to produce meteorites. *Icarus* 231:356–364.
22. Vojacek V, Borovicka J, Koten P, Spurny P, Stork R (2015) Catalogue of representative meteor spectra. *Astron Astrophys* 580. doi:10.1051/0004-6361/201425047.
23. Ozdin D, et al. (2015) Mineralogy, petrography, geochemistry, and classification of the Kosice meteorite. *Meteorit Planet Sci* 50(5):864–879.
24. Dell’Aglia M, et al. (2010) Laser Induced Breakdown Spectroscopy applications to meteorites: Chemical analysis and composition profiles. *Geochim Cosmochim Acta* 74(24):7329–7339.
25. Schramm LS, Brownlee DE, Wheelock MM (1989) Major element composition of stratospheric micrometeorites. *Meteoritics* 24(2):99–112.
26. Anders E, Grevesse N (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim Cosmochim Acta* 53(1):197–214.
27. Mason B (1967) Meteorites. *Am Sci* 55(4):429–455.
28. Dell’Aglia M, De Giacomo A, Gaudiuso R, De Pascale O, Longo S (2014) Laser Induced Breakdown Spectroscopy of meteorites as a probe of the early solar system. *Spectrochim ACTA PART B-ATOMIC Spectrosc* 101:68–75.
29. Jessberger EK, Christoforidis A, Kissel J (1988) Aspects of the major element composition of Halley’s dust. *Nature* 332:691–69.
30. Flynn GJ, et al. (2006) Elemental Compositions of Comet 81P/Wild 2 Samples Collected by Stardust. *Science* (80- ) 314(5806):1731–1735.
31. Dyrud LP, et al. (2004) Meteor velocity determination with plasma physics. *Atmos Chem Phys* 4(3):817–824.
32. Jenniskens P (2003) High-resolution optical spectroscopy of 2001 Leonid meteors with a cooled CCD camera. *Inst Sp Astronaut Sci repot SP* 15:189–195.
33. Jenniskens P, Laux CO, Wilson MA, Shaller EL (2004) The Mass and Speed Dependence of Meteor Air Plasma Temperatures. *Astrobiology* 4(1):81–94.

## 6 Seznam symbolů a zkratek

CCTV ... Closed Circuit Television

EDMOND ... European viDeo MeteOr Network Database

$p$  ... tlak v Pa

$\rho_v$  ... hustota vzduchu v  $\text{kg/m}^3$

$v$  ... rychlost tělesa

MPa ... mega Pascal (Pascal je jednotka tlaku)

IAU MDC ... International Astronomical Union Meteor Data Center

$\nu$  ... frekvence v Hz

$h$  ... *Planckova konstanta*

$c$  ... *rychlost světla*

$\Delta E$  ... rozdíl energií

$\lambda$  ... vlnová délka v m

$R_H$  ... Rydbergova konstanta

$n$  ... hlavní kvantové číslo hladiny

eV ... jednotka elektronVolt

NIST ... National Institute of Standards and Technology

$E$  ... energie

$\tilde{\nu}$  ... vlnčet

$I(\nu)$  ... integrální intenzita

$C_s$  ... koncentrace daného prvku

$A_{ij}$  ... Einsteinův koeficient

$\nu_{ij}$  ... frekvence přechodu

$g_i$  ... statistická váha stavu

$E_i$  ... energie horního energetického stavu atomu

$Q_s(T)$  ... partiční funkce dané specie

$k_B$  ... Boltzmannova konstanta  
 T ... termodynamická teplota  
 $dN/dt$  ... změna populace excitovaných částic  
 N ... populace částic  
 $w_{ijk}$  ... rychlostní konstanta přechodu částice mezi stavy  
 $k_q$  ... rychlostní konstanta popisující kolize se specií  
 $\tau$  ... doba života energetické hladiny  
 LIBS ... Laser Induced Breakdown Spectroscopy  
 ICP MS ... Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry  
 CF-LIBS ... Calibration Free – Laser Induced Breakdown Spectroscopy  
 LTE ... Local Thermodynamic Equilibrium  
 SI ... International System of Units  
 F ... experimentální parametr  
 $J_i$  ... celkový kvantový moment hybnosti (orbitální + spinový)  
 K ... lineární regrese  
 S II ... ionizované specie  
 $T_e$  ... elektronová teplota  
 $N_e$  ... elektronová hustota  
 $\Delta E_{nm}$  ... energetický rozdíl mezi sousedními hladinami n a m  
 FWHM ... Full Width at Half Maximum  
 $\gamma$  ... FWHM  
 $\Phi(\nu)$  ... závislost intenzity na frekvenci  
 $\Omega$  ... parametr Starkova rozšíření  
 $q_s$  ... parametr lineární regrese  
 mJ ... jednotka energie s předponou mili  
 ICCD ... Intensified Charge-Coupled Device  
 CMOS ... Complementary Metal-Oxide Semiconductor

px ... pixel

f ... clona

F ... ohnisková vzdálenost

HD ... High Definition

CF ... Calibration Free

m ... hmotnost

$E_{\text{ion}}$  ... ionizační energie

## **7 Vybrané publikace**



# Meteors and meteorites spectra

Jakub Koukal<sup>1,2</sup>, Jiří Srba<sup>1,2</sup>, Sylvie Gorková<sup>1,2</sup>, Libor Lenža<sup>1</sup>, Martin Ferus<sup>3</sup>, Svatopluk Civiš<sup>3</sup>, Antonín Knížek<sup>3</sup>, Petr Kubelík<sup>3</sup>, Tereza Kaiserová<sup>3</sup> and Pavel Váňa<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Valašské Meziříčí Observatory, Vsetínská 78, 75701 Valašské Meziříčí, Czech Republic  
j.koukal@post.cz, sgorkova@astrovm.cz, jsrba@astrovm.cz

<sup>2</sup>SMPH, Society for Interplanetary Matter, Kraví hora 522/2, 61600 Brno, Czech Republic

<sup>3</sup>J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic,  
Dolejškova 3, 18223 Prague 8, Czech Republic  
martin.ferus@jh-inst.cas.cz, svatopluk.civis@jh-inst.cas.cz

The main goal of our meteor spectroscopy project is to better understand the physical and chemical properties of meteoroids. Astrometric and spectral observations of real meteors are obtained via spectroscopic CCD video systems. Processed meteor data are inserted to the EDMOND database (European viDeo MeteOr Network Database) together with spectral information. The fully analyzed atmospheric trajectory, orbit and also spectra of a Leonid meteor/meteoroid captured in November 2015 are presented as an example. At the same time, our target is the systematization of spectroscopic emission lines for the comparative analysis of meteor spectra. Meteoroid plasma was simulated in a laboratory by laser ablation of meteorites samples using an (ArF) excimer laser and the LIDB (Laser Induced Dielectric Breakdown) in a low pressure atmosphere and various gases. The induced plasma emissions were simultaneously observed with the Echelle Spectrograph and the same CCD video spectral camera as used for real meteor registration. Measurements and analysis results for few selected meteorite samples are presented and discussed.

## 1 Introduction

Main goal in the meteors spectroscopy is to better understand the physical and chemical properties of meteoroids by using simultaneous video and spectral observations of meteors compared with meteoritic material laboratory spectra. Spectral observations of meteors are now obtained via fixed (at Valašské Meziříčí Observatory) and mobile spectroscopic CCTV systems. All records of meteors and processing data (orbital elements, speed of deceleration, etc.) are inserted to the EDMOND database (European viDeo MeteOr Network Database) together with spectral information (Kornoš et. al., 2014a). Another very valuable source of the physical and chemical properties of meteoroids are spectra taken by BRAMON (BRAZILIAN Meteor Observation Network). This network covers the southern hemisphere and is a source of information about the little-known southern hemisphere meteor showers.

Simultaneously, our target is the systematization of spectroscopic emission lines for the comparative analysis of meteor spectra. The solids will be irradiated using excimer and PALS lasers (Na, Ti, Mg, Al, Si, Fe, and Ca), their simple binary oxides, sulfides, minerals and real sample of meteorites. The LIDB (laser-induced dielectric breakdown) in a gas media representing the atmospheres (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar and CO<sub>2</sub>) will also be spectroscopically characterized. These spectra will be recorded in situ on the discharges and excimer laser ablations using a Fourier time resolved high resolution spectrometer Bruker, a high resolution Echelle spectrograph LLA and a CCD spectrograph Ocean Optics. Complying data will allow for not only

qualitative determinations of the impacting body composition but also the assignment of spectral lines for products from the meteorite alterations and plasma interactions in atmosphere.

## 2 Equipment and data reduction

Spectrographs use a highly sensitive CCD video camera VE 6047 EF/OSD (spectrograph VM\_N) and CMOS video cameras QHY5L-IIIM (spectrographs VM\_NW and VM\_SW). The VE 6047 EF/OSD camera is equipped with a 1/3" CCD chip Sony ICX 673AKA with an effective resolution of 720 × 576 px, resolution of the VM\_N spectrograph is 30,4 Å/px (Koukal et. al, 2015). The QHY5LII-M camera is equipped with a 1/3" CMOS chip Aptina MT9M034 with an effective resolution of 1280 × 960 px. The field of view is 80° × 60° (spectrograph VM\_SW) and 89° × 67° (spectrograph VM\_NW), these systems use fast Tamron megapixel lenses (f/1.0) with a variable focal length (3-8 mm). FOV and resolution of the CMOS chip enables the use of holographic diffraction grating with a density of 1000 lines/mm. In this configuration the spectrograph reaches a stellar limiting magnitude of +4.5<sup>m</sup>, the faintest recorded meteors then have a relative magnitude of up to +2.0<sup>m</sup>. The magnitude of meteors with measurable spectrum have to be at least -2.0<sup>m</sup>.

The detection of meteors is done by UFOCapture software<sup>1</sup>, and for the astrometric and photometric processing UFOAnalyzer software<sup>2</sup> (SonotaCo, 2009) is used. The resulting video is divided into individual

<sup>1</sup><http://sonotaco.com/soft/UFO2/help/english/index.html>

<sup>2</sup>[http://sonotaco.com/soft/download/UA2Manual\\_EN.pdf](http://sonotaco.com/soft/download/UA2Manual_EN.pdf)

images (frames), every image is subsequently a dark frame and flat field corrected with frames captured by the cameras VE 6047 EF/OSD and QHY5LII-M. Orbits of meteoroids in the solar system are calculated using the software UFOOrbit<sup>3</sup> (SonotaCo, 2009). The deceleration is derived from this software as an exponential fit of the actual speed of the meteor for each frame. Spectrograph calibration in the x-axis (wavelength) was performed using a calibration neon lamp. Calibration was performed as non-linear, using 6 multiplets of neon emission lines at wavelengths between 5852 and 7032 Å. The resulting basic spectrograph resolution was determined from 5 independent measurements at 9.7 Å/px (spectrograph VM\_SW) and 10.8 Å/px (spectrograph VM\_NW). The calibration of the emission line intensity (y-axis) was performed using a diagram of relative sensitivity CMOS Aptina MT9M034 at a wavelength between 3500 and 9000 Å (Figure 1). For the identification of the emission wavelengths of the individual elements the revised tables were used (Moore, 1972).

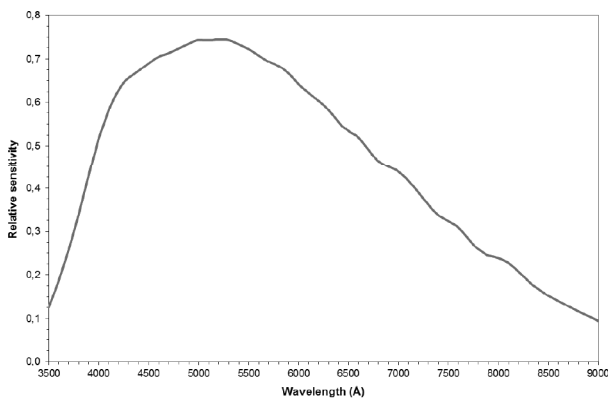


Figure 1 – Relative spectral sensitivity of CMOS chip Aptina MT9M034.

### 3 Comparative experiments with LIBS

The meteoroid plasma was simulated in our laboratory by a laser ablation of meteorites samples using a Lambda Physik (ArF) excimer laser. Comparative experiments with atmospheric gases have been performed using a Laser Induced Breakdown in gases and electric discharges. The emission spectra of plasma were simultaneously observed with the Echelle Spectrograph and the astronomical camera (Figure 2, 3 and 8).

The laser emits ~10- ns pulses on a wavelength of 193 nm and an energy of 200 mJ. The Laser beam was focused using a calcium fluoride lens (focal length of 50 mm) on a solid target (a sample of a meteorite) attached on the XYZ rotation stage. The system is placed in a vacuum interaction chamber equipped with a collimator connected directly with a high resolution Echelle Spectrograph (ESA 4000, LLA Instruments GmbH, Germany). The spectrograph allows simultaneous measurement of complex spectra within the entire 200 – 780 nm UV / VIS – region with an effective resolution ranging from 0.005 nm (200 nm) to 0.019 nm (780 nm).

In our measurement, the spectrograph was set to trigger a 500 ns laser pulse and to start the measurement with a delay of 4 μs with a gate open for 5 μs with the accumulation of 3500 counts and 30 accumulations of the signal. The positive column discharge was maintained by a high-voltage transistor switch applied between the stainless steel anode and the grounded cathode of the discharge tube (25 cm long with an inner diameter of 12 mm). The air plasma was cooled by water in the outer jacket of the cell. The voltage drop across the discharge was 1200 V, and the current was 250 mA.



Figure 2 – Comparative spectroscopy in the laboratory of the J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry (the Czech Academy of Sciences) – the Echelle ESA 4000 high resolution spectrograph and the astronomical spectrograph QHY5LII-M.

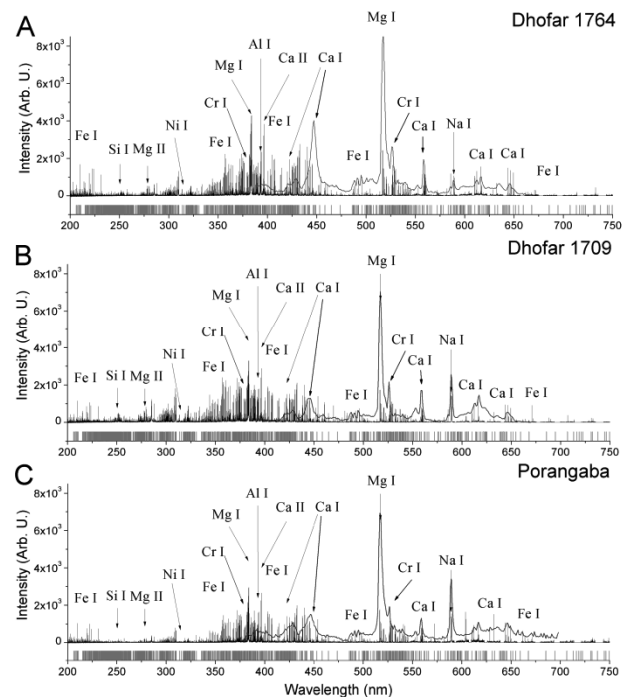


Figure 3 – Global survey on ablation emission spectra of all three samples of meteorites with assignment of the most prominent lines. The spectrum is also filled with a large number of Fe lines. Their positions are marked by red sticks below. In the figure, the spectrum recorded by the meteor spectrographic camera is imprinted in blue.

First of all, high resolution spectra of ablation plasma measured by Echelle spectrograph have been processed by the Calibration Free Method. The positions of the most prominent lines are depicted in Figure 3.

<sup>3</sup>[http://sonotaco.com/soft/UO2/UO21Manual\\_EN.pdf](http://sonotaco.com/soft/UO2/UO21Manual_EN.pdf)

Figure 4 shows a Lorentzian fit of the Fe I 426.03 nm emission line in case of all the ablation spectra.

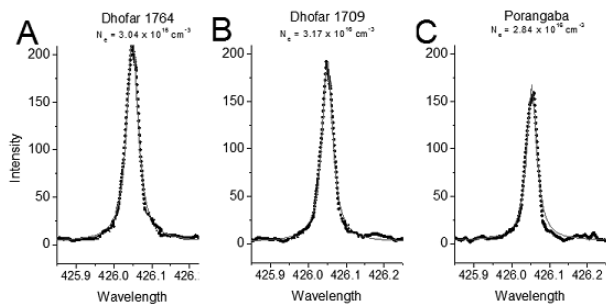


Figure 4 – Lorentzian fits of the Fe I emission line in all three ablation samples. For this clearly detectable line, Konjević et al. estimated a line parameter of 0.11 Å/nm. Using this values and FWHM of this line in all three measurements estimated using the fit, we obtain from the equation a mean electron density of  $3.02 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

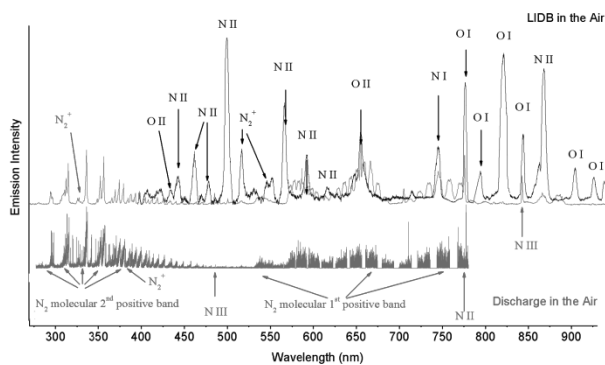


Figure 5 – Simulation of the meteoroid airglow by a laser induced breakdown in the air (black curve, low resolution spectrum) and an electric discharge (upper red low resolution and lower red high resolution spectra).

Spectra of laser induced breakdown and discharges in the air have been measured and assigned in order to identify using experimental methods the atmospheric bands featuring in the meteor spectra (Figure 5). In the discharge, we detected strong emission spectrum of  $\text{N}_2$  ( $\text{C}3\Pi_u - \text{B}3\Pi_g$ , around 330 nm, second positive band),  $\text{B}3\Pi_g - \text{A}3\Sigma_u^+$ , around 650 nm, the first positive band) and very weak emission of  $\text{N}_2^+$  ( $\text{B}2\Sigma_u^+ - \text{X}2\Sigma_g^+$ , first negative band). The most prominent atomic species are ions O II, N II and weak lines of N III together with neutral N I and O I above 700 nm.

The temperature of the experimental high resolution spectra was estimated by using a Boltzmann and Saha-Boltzmann plot of the Fe I and Fe lines in the spectra. Every particular line of Fe was fitted by a Lorentz profile and the integral intensity was calculated (Figure 6).

Using calibration free data processing we calculated concentrations  $C_S$  of the elements with the most

prominent emission lines, i.e. Na, Mg, Fe, Ni, Cr, Al, Si and Ca (Figure 7).

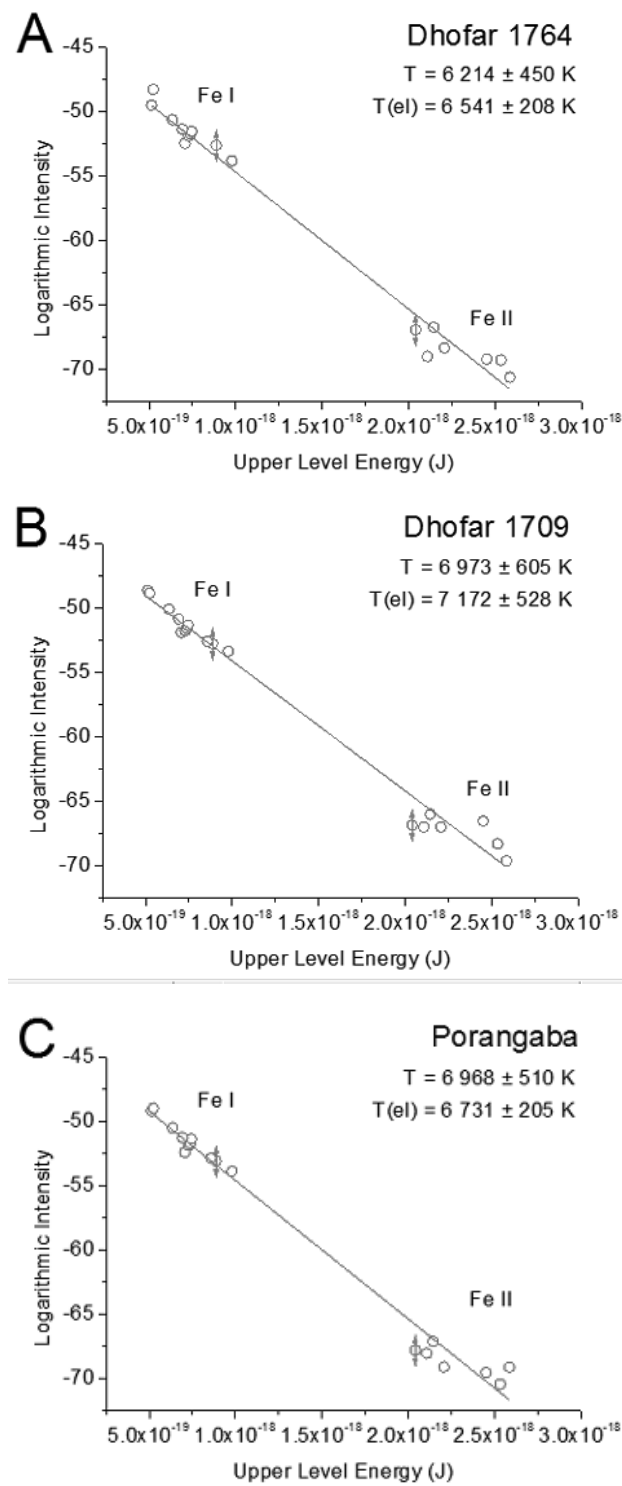
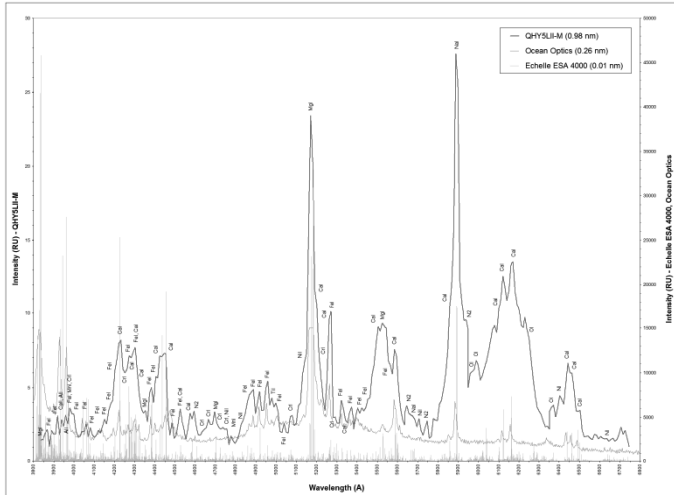


Figure 6 – The temperature of experimental high resolution spectra was estimated using a Boltzmann and Saha-Boltzmann plot of Fe I and Fe lines in the spectra. Every particular line of Fe was fitted by a Lorentz profile and the integral intensity was calculated. The slopes correspond to an electron temperature  $T_e = 8\,566 \pm 115 \text{ K}$ .

Sample	Electron temperature (eV)	Electron density (cm <sup>-3</sup> )	Fe/Mg	Na/Mg	Ca/Mg	Mg	Si/Mg	Al/Mg	Cr/Mg	Ni/Mg
A Dhofar 1764	7172	3.18 x 10 <sup>16</sup>	1.22	0.003	0.11	1.00	0.82	0.19	0.02	0.06
B Dhofar 1709	6541	3.03 x 10 <sup>16</sup>	1.83	0.020	0.17	1.00	1.15	0.34	0.05	0.09
C Porangaba	6731	2.84 x 10 <sup>16</sup>	1.54	0.030	0.18	1.00	1.60	0.22	0.05	0.01

Figure 7 – Elemental abundances in all three samples of meteorites estimated using CF-LIBS technique.



Element	λ, Å	Peak	Multiplet	Element	λ, Å	Peak	Multiplet	Element	λ, Å	Peak	Multiplet	Element	λ, Å	Peak	Multiplet
Mg	3832	1	3	Fe	4308	20	42	Fe	5005	43	216	Ca	8507	87	47
	3838	1	3	Ca	4319	21	5	Fe	5042	44	36	Fe	5895	86	1
Fe	3856	2	4	Mg	4352	22	14	Ca	5073	45	8	Fe	5895	86	1
	3860	4	4		4355	22	13	Na	5137	46	48		5928	28	
	3866	4	4	Fe	4364	23	41		5187	47	2		5932	28	
Fe	3889	3	45	Fe	4405	24	41	Mg	5173	47	2	Ni	5840	89	28
	3900	4	4		4425	25	4		5184	47	2		5841	28	
	3903	45	45	Ca	4435	25	4	Ca	5189	48	48		5950	23	
Fe	3923	4	4		4436	25	4	Ca	5206	48	7	Ca	5959	70	23
Ca	3924	5	1	Ca	4495	26	4		5209	48	7	Ca	5985	71	44
Al	3944	5	1		4496	26	4		5232	50	22	Ca	6103	72	3
Al	3962	6	1	Fe	4482	27	2	Ca	5266	50	22	Ca	6122	73	3
Fe	3978	7	2	Ca	4527	28	36	Fe	5270	51	15	Ca	6162	74	3
Na	3985	7	33	Fe	4529	28	36	Ca	5286	52	16		6164	74	3
Ca	3990	398	398	Ca	4579	29	23	Fe	5324	53	553		6257	75	59
Fe	4005	8	43	Ca	4581	29	23	Ca	5328	53	15	Ca	6262	75	59
Fe	4046	9	43		4586	29	23	Ca	5350	54	33	Ca	6306	76	60
Fe	4054	10	43	Ni	4607	30	5	Fe	5367	55	1146		6374	78	58
Fe	4072	11	43	Ca	4632	31	171	Fe	5406	56	15	Ca	6439	77	18
Fe	4132	12	43	Ca	4666	32	99	Fe	5425	57	15	Ca	6483	78	18
Fe	4144	13	43	Ni	4703	33	11	Fe	5447	58	15		6484	78	18
Fe	4182	14	354	Ca	4723	34	292	Ca	5513	59	48	Ca	6508	79	18
Fe	4187	14	152	Ca	4724	34	145	Mg	5528	60	9	Na	6537	80	29
Fe	4188	152	152	Ca	4756	35	145	Fe	5570	61	686				
Fe	4202	15	42	Na	4757	35	98		5589	61	21				
Ca	4207	16	2	Na	4783	36	16		5590	61	21				
Ca	4204	16	1	Na	4831	37	111	Ca	5594	62	21				
Fe	4272	18	42	Fe	4860	38	316		5596	62	21				
Ca	4283	18	5	Fe	4878	38	318		5603	63	21				
Ca	4288	5	5	Fe	4891	38	318	Ni	5607	63	3				
Fe	4289	182	182	Fe	4911	40	318	Na	5603	64	6				
Ca	4303	20	5	Fe	4908	41	318	Na	5710	65	46				
Ca	4308	5	5	Fe	4981	42	38	Ni	5747	66	9				

Figure 8 – The ablation emission spectrum of the Jiddat al Harasis meteorite (JAH 815) – the comparative measurement from the three sources. The measurement was performed using an Echelle ESA 4000 high resolution spectrograph, a CCD spectrograph Ocean Optics and an astronomical spectrograph QHY5LII-M with diffraction grating. The identified emission lines in the spectrum of the meteorite JAH 815 are listed in the table on the right.

### 4 Observations and results

Bolide 20151119\_034504 (#013 LEO). The 2<sup>nd</sup> order is obvious in the recorded spectrum as well as the spectrum of the persistent trail (Figure 9).



Figure 9 – Combined spectrum image of bolide 20151119\_034504 - spectrograph VM\_NW.

Overall 9 video frames of the bolide with 1<sup>st</sup> order spectrum were analyzed (spectrograph VM\_NW) and a time resolved evolution of emission in the range from 3500 to 9000 Å was examined (Figure 10).

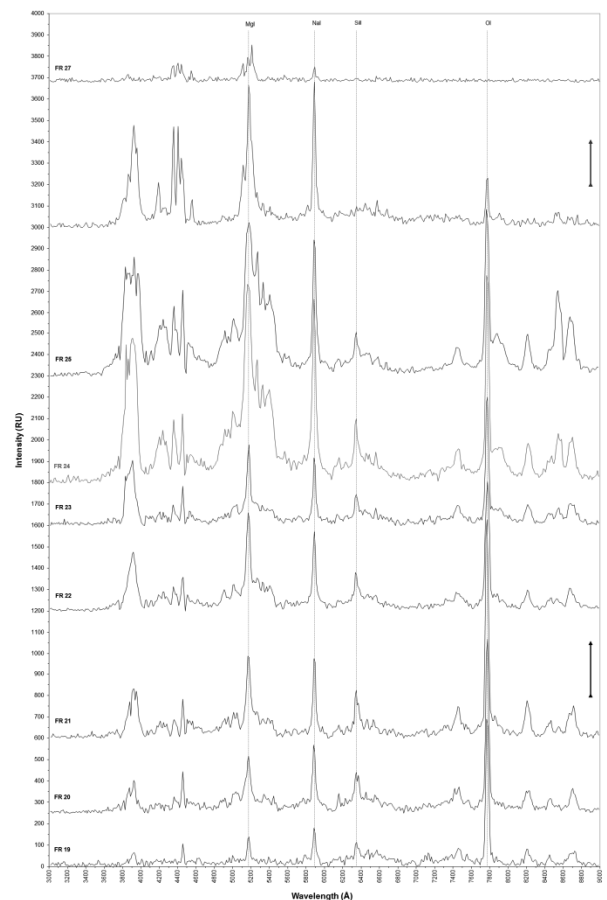


Figure 10 – Uncalibrated evolution of meteor spectrum in selected frames – 1<sup>st</sup> order, spectrum of the persistent trail is marked with blue, frame with the strongest emissions is marked with red.

Except of the dominant emissions of MgI-2, NaI-1 and CaII-1, the FeI-15 (5270, 5328 and 5405 Å) multiplet, MgI (3, 13 and 14 multiplets), CrI (1), CaI (4), FeI (318), and SiII (2) in combination with the emission line of the atmospheric elements (NI, OI, N<sub>2</sub> – 1<sup>st</sup> positive) identified in the 1<sup>st</sup> order (Figure 11, 12).

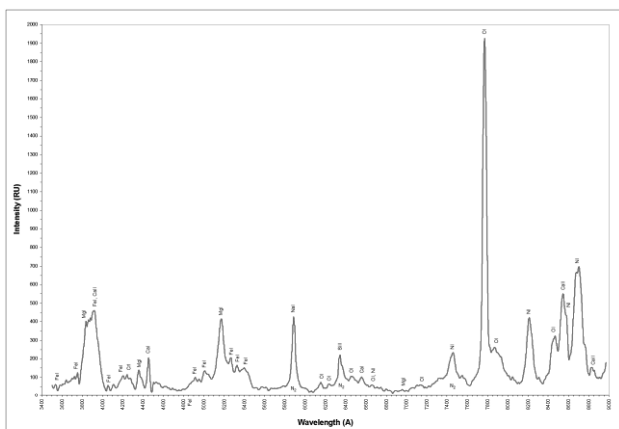


Figure 11 – Calibrated spectrum of bolide 20151119\_034504 (1<sup>st</sup> order) in the range from 3500 to 9000 Å.

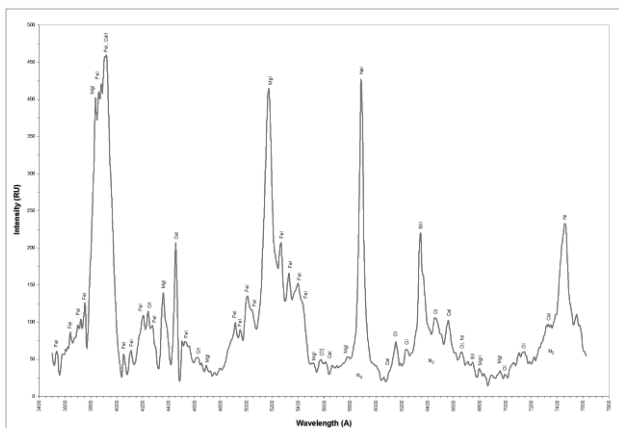


Figure 12 – Calibrated spectrum of bolide 20151119\_034504 (1<sup>st</sup> order) in the range from 3500 to 7700 Å.

To calculation of the atmospheric path of the bolide and the orbit of the meteoroid in the Solar system the recordings from the stations Otokovice, Zlín and Valašské Meziříčí (camera N) have been used. The projection of the beginning of the atmospheric path was located at coordinates N50.571° E17.603° near the village of Goszczowice (PL), the height of the bolide at this time was 126.6 kilometers above the Earth’s surface. The end of the projection of the atmospheric path was located at coordinates N50.805° E17.292° near the village of Brylów (PL), the height of the bolide at this time was 74.7 kilometers above the Earth’s surface, the bolide reached an absolute brightness of -8.6<sup>m</sup> (Figure 13).

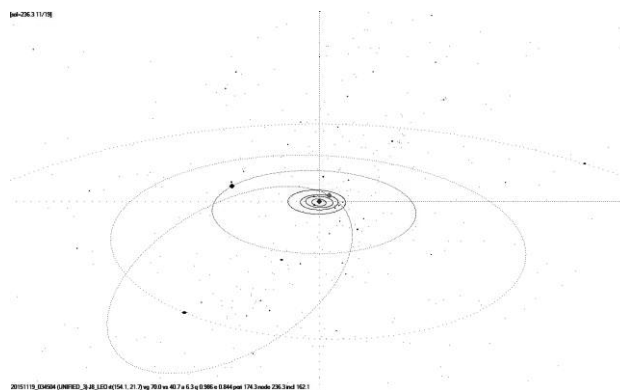


Figure 13 – Orbit of bolide 20151119\_034504 (#013 LEO).

## 5 Summary and conclusion

The Observatory in Valašské Meziříčí has been successfully employed in the European Video Meteor Network (EDMONd), which consists of 265 CCD cameras across Europe. The main goal of this network is the determination of meteoroid trajectories. Additionally, we increase the scientific quality of the data by upgrading our EDMOND stations by spectrographs. For instance, recently (April 30, 2016), there are 74 spectra in the EDMOND database, of which 63 were recorded using spectroscopic systems in Valašské Meziříčí and 11 with mobile spectrographs (Figure 14, 15).

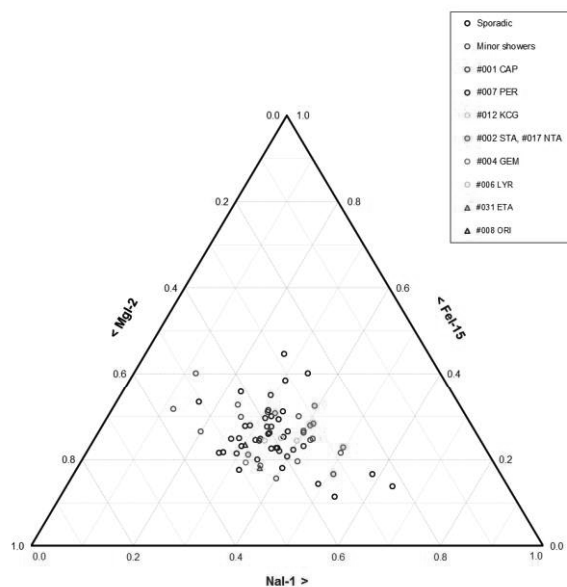


Figure 14 – Position of the parent shower of meteoroids in the ternary graph of the Mg I (2), Na I (1), and Fe I (15) multiplet relative intensities. Every shower is represented with a different symbol.

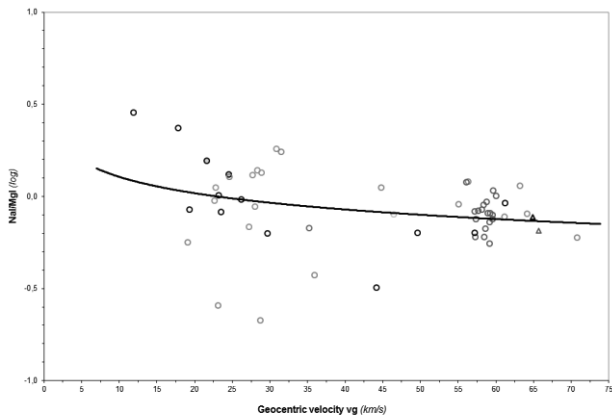


Figure 15 – Intensity ratio of the Na/Mg lines in meteor spectra as a function of the geocentric velocity.

Within the frame of the EDMOND database a new section of meteor spectra is gradually arising, which contains the combined observations taken with a mobile spectrograph in 2013, and observations collected since 2014 with spectrographs in Valašské Meziříčí. In the database there are also 19 meteor spectra (April 30, 2016) from BRAMON, which were recorded using the same spectroscopic system as the mobile spectrograph (Watec 902H2 Ultimate, diffraction grating 500 lines/mm).

## Acknowledgment

The research has been funded by the Program of regional cooperation of the Czech Academy of Sciences, grant no. R200401521.

## References

- Kornoš L., Koukal J., Píffl R. and Tóth J. (2014a). “EDMOND Meteor Database.” In Gyssens M. and Roggemans P., editors, *Proceedings of the International Meteor Conference*, Poznań, Poland, August 22-25, 2013. IMO, pages 23–25.
- Koukal J., Gorková S., Srba J., Ferus M., Civiš S., Di Pietro C. A. (2015). “Meteor Spectra in the EDMOND database.” In Rault J.-L. and Roggemans P., editors, *Proceedings of the International Meteor Conference*, Mistelbach, Austria, Aug. 27-30, 2015. IMO, pages 149–154.
- Moore Ch. E. (1972). “A Multiplet Table of Astrophysical Interest – Revised Edition”. NSRDS-NBS 40, U.S. Nat. Bur. Stand., reprint of NBS Technical note 36 (PB151395).
- SonotaCo (2009). “A meteor shower catalog based on video observations in 2007-2008”. *WGN, Journal of the IMO*, **37**, 55–62.

# Analysis of Meteor Emission Spectra using Comparative Laboratory Experiments and Calibration Free Method

Martin Ferus,<sup>1</sup> Jakub Koukal,<sup>2</sup> Svatopluk Civiš,<sup>1</sup> Libor Lenža,<sup>2</sup>  
Elias Chatzitheodoridis,<sup>3</sup> Petr Kubelík,<sup>1</sup> Ekaterina M. Zanozina,<sup>1</sup> Pavel Váňa,<sup>1</sup>  
Tereza Kaiserová,<sup>1</sup> Antonín Knížek,<sup>1</sup>

- <sup>1</sup> **J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Czech Academy of Sciences**  
Dolejškova 3, CZ18223 Prague 8, Czech Republic.
- <sup>2</sup> **Valašské Meziříčí Observatory**  
Vsetínská 78, CZ75701 Valašské Meziříčí, Czech Republic.
- <sup>3</sup> **School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens**  
Heron Polytechniou str. 9, GR-15780 Zografou, Athens, Greece.

In order to understand better the chemistry and spectroscopy of meteor plasma, we implemented Calibration Free data processing in emission data evaluation. Moreover, the spectra are compared with references acquired in laboratory experiments involving Laser Induced Breakdown Spectroscopy of Meteorite samples, Laser Induced Sparks in atmospheric gases and electric discharges and in situ simultaneous measurement by meteor spectrograph.

The most remarkable advantage of comparative measurements using LIBS lies in applicability of this method for real time in situ analysis of any sample of real meteorite without any preceding treatment, preparation or isolation. The meteorite plasma is generated in the laboratory under strictly defined conditions and the elements are evaporated together with the whole matrix as well as during the meteoroid descend. These attributes position LIBS for qualitative analysis, but the situation is different if quantitative elemental determination is required. In a series of previous studies dealing with LIBS method, the authors demonstrated that emission intensity of particular spectral line of studied analyte depends not only on physical parameters of the line and quantity of emitting element, but also on the matrix where it is embedded. This matrix dependence leads to the necessity of calibration curves or matrix matched standards which in some practical situations including sample of meteorite are simply unavailable. Ciucci et al. proposed a novel Calibration Free Laser Induced Breakdown Spectroscopy (CF-LIBS) procedure in order to overcome the mentioned matrix effect.<sup>1</sup> The CF-LIBS method is based on direct analysis of emission lines of an analyte together with matrix instead of looking the matrix as an independent problem. In the current study, we analyzed by this method a wide range of chondrite meteorites, we developed all the subsequent steps of data processing using Calibration Free method suitable for meteor analysis and we used this method to our knowledge for the first time for interpretation of real meteor spectra.

[1] Ciucci, A.; Corsi, M.; Palleschi, V.; Rastelli, S.; Salvetti, A.; Tognoni, E. New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 1999, 53 (8), 960–964.

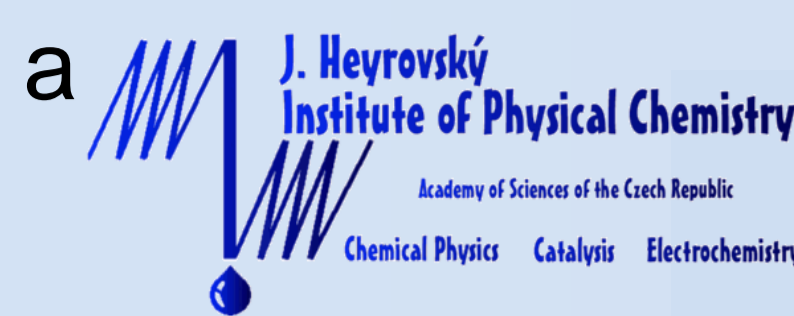
**Acknowledgement:** This work is a part of research series funded by the Program for Regional Cooperation, Czech Academy of Sciences (grant no. R200401521), by the Internal Grant of the J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry (reg no. 994316) and the Grant Agency of the Czech Republic (grant no. 14-12010S).

# ANALYSIS OF METEOR EMISSION SPECTRA USING COMPARATIVE LABORATORY EXPERIMENTS AND CALIBRATION FREE METHOD

Martin Ferus,<sup>1</sup> Jakub Koukal,<sup>2</sup> Svatopluk Civiš,<sup>1</sup> Libor Lenža,<sup>2</sup>

Jiří Srba,<sup>2</sup> Elias Chatzitheodoridis,<sup>3</sup> Petr Kubelík,<sup>1</sup> Ekaterina M. Zanozina,<sup>1</sup> Pavel Váňa,<sup>1</sup> Tereza Kaiserová,<sup>1</sup> Vojtěch Laitl,<sup>1,4</sup>

Lukáš Petera,<sup>1</sup> Antonín Knížek,<sup>1</sup> Miroslav Spurný<sup>4</sup> and Jaroslav Maxa<sup>4</sup>



J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry  
Academy of Sciences of the Czech Republic  
Dolejškova 3, 18223 Prague 8, Czech Republic.



Valašské Meziříčí Observatory  
Vsetínská 78, 757 01 Valašské Meziříčí,  
Czech Republic.



National Technical University of Athens,  
9 Heron Polytechniou str., GR-15780  
Zografou, Athens,  
Greece.



František Krejčí Observatory  
K letišti 144  
CZ36001 Carlsbad  
Czech Republic.

In order to understand better the chemistry and spectroscopy of meteor plasma, we implemented Calibration Free data processing in emission data evaluation. Moreover, the spectra are compared with references acquired in laboratory experiments involving Laser Induced Breakdown Spectroscopy of Meteorite samples, Laser Induced Sparks in atmospheric gases and electric discharges and in situ simultaneous measurement by meteor spectrograph. The most remarkable advantage of comparative measurements using LIBS lies in applicability of this method for real time in situ analysis of any sample of real meteorite without any preceding treatment, preparation or isolation. The meteorite plasma is generated in the laboratory under strictly defined conditions and the elements are evaporated together with the whole matrix as well as during the meteoroid descend. The CF-LIBS method is based on direct analysis of emission lines of an analyte together with matrix instead of looking the matrix as an independent problem. In the current study, we analyzed by this method a wide range of chondrite meteorites, we developed all the subsequent steps of data processing using Calibration Free method suitable for meteor analysis and we used this method to our knowledge for the first time for interpretation of real meteor spectra.

## EXPERIMENTAL SET-UP

**Meteorite Ablation:** Pulse length 20 ns at 193 nm, energy of 200 mJ, focused to area less than 1 mm<sup>2</sup> delivers radiation density more than 1 x 10<sup>13</sup> W/cm<sup>2</sup>

**LIDB in the Air:** Pulse length 6 ns at 532 nm or 1064 nm, energy of 200 mJ or 400 mJ. Power more than 1 x 10<sup>14</sup> W/cm<sup>2</sup>

**SID Monitoring:** SID is based on an induction antenna receiving a signal reflected by the ionosphere. The signal is emitted by a ground based transmitter. During a meteoroid descent, frequency and intensity of the signal are changed. Based on a model of a signal scattering, variation in electron density or temperature can be calculated.

The principle remained unchanged for more than 100 years: Still it is a camera (now HD CCD) Still there is a dispersion element (now usually holographic grating instead of a prism) Still, the spectrum image is imprinted in the original photograph of a descending meteoroid.

**Our high resolution camera:** CMOS QHY5LII-M (1280x960 px) Objective Tamron (f/1.00; F/3-8 mm), FOV ~ 80° (SW) a ~ 89° (NW) SW UFO Capture (recording, data), SW VSpec (spectra analysis) Dispersion element (holographic foil) - 1000 lines/mm Resolution of 9.7 Å/px (SW) a 10.8 Å/px (NW)!

## RESULTS

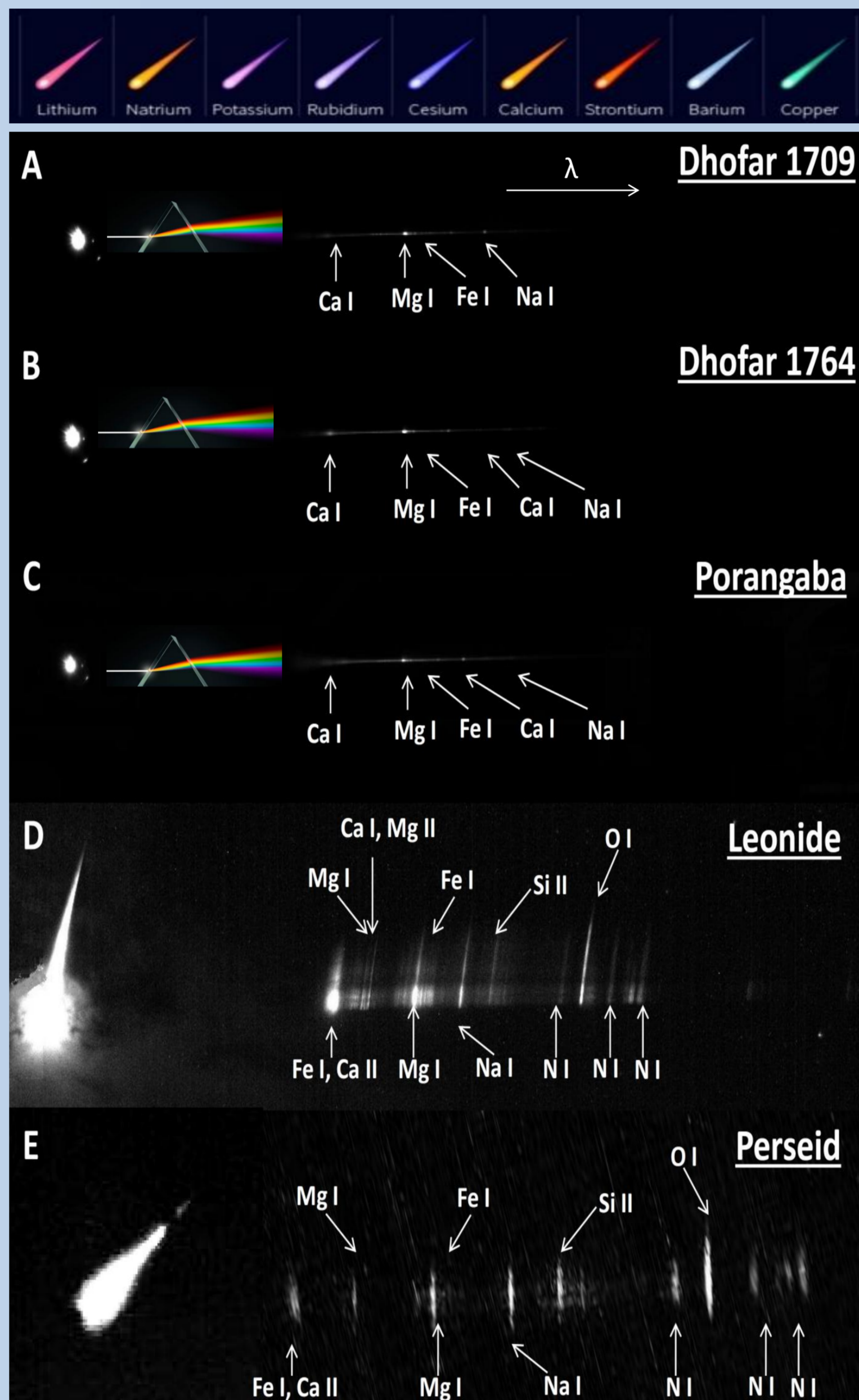
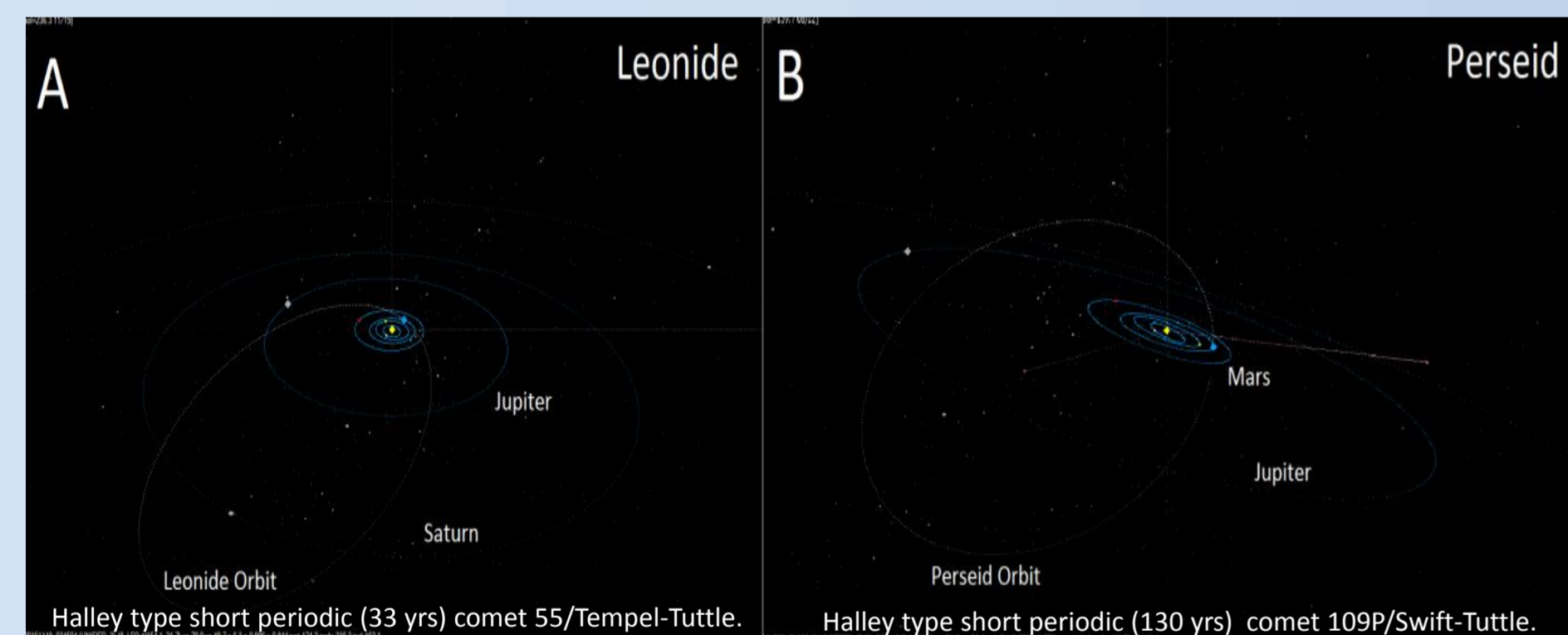
### Analyzed Bright Bolides:

#### Leonide (assignment 20151119 034504 #013 LEO)

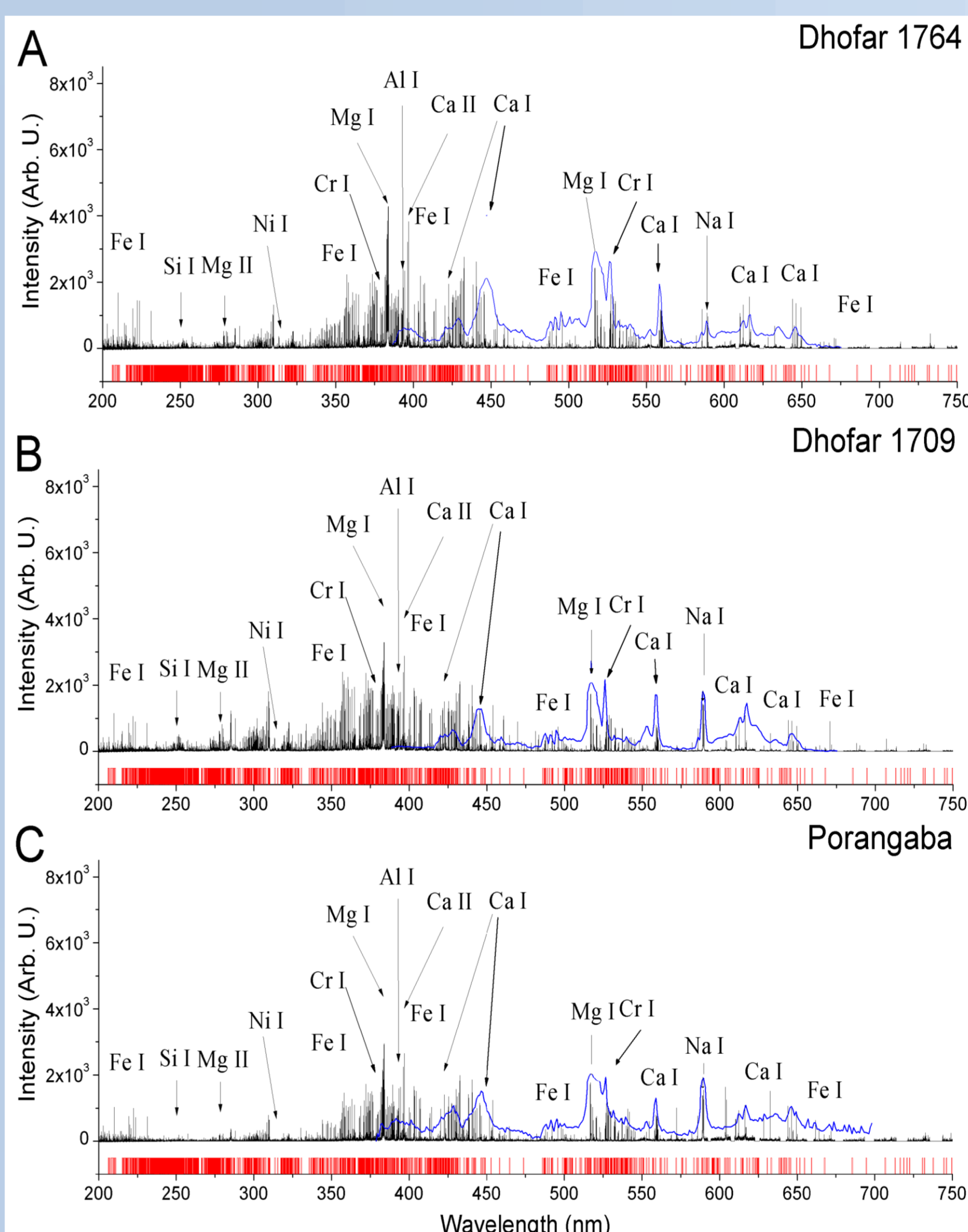
November 19, 2015 at 03:45:04 UT  
The atmospheric path was located between Bryłów and Goszczowice (Poland). Entered the atmosphere in 126.6 km, burned in 74.6 km and lasted 0.88 sec. Geocentric velocity 69.9 km/sec.; a = 6.34 AU.

#### Perseid (assignment 20150812 232102 #007 PER)

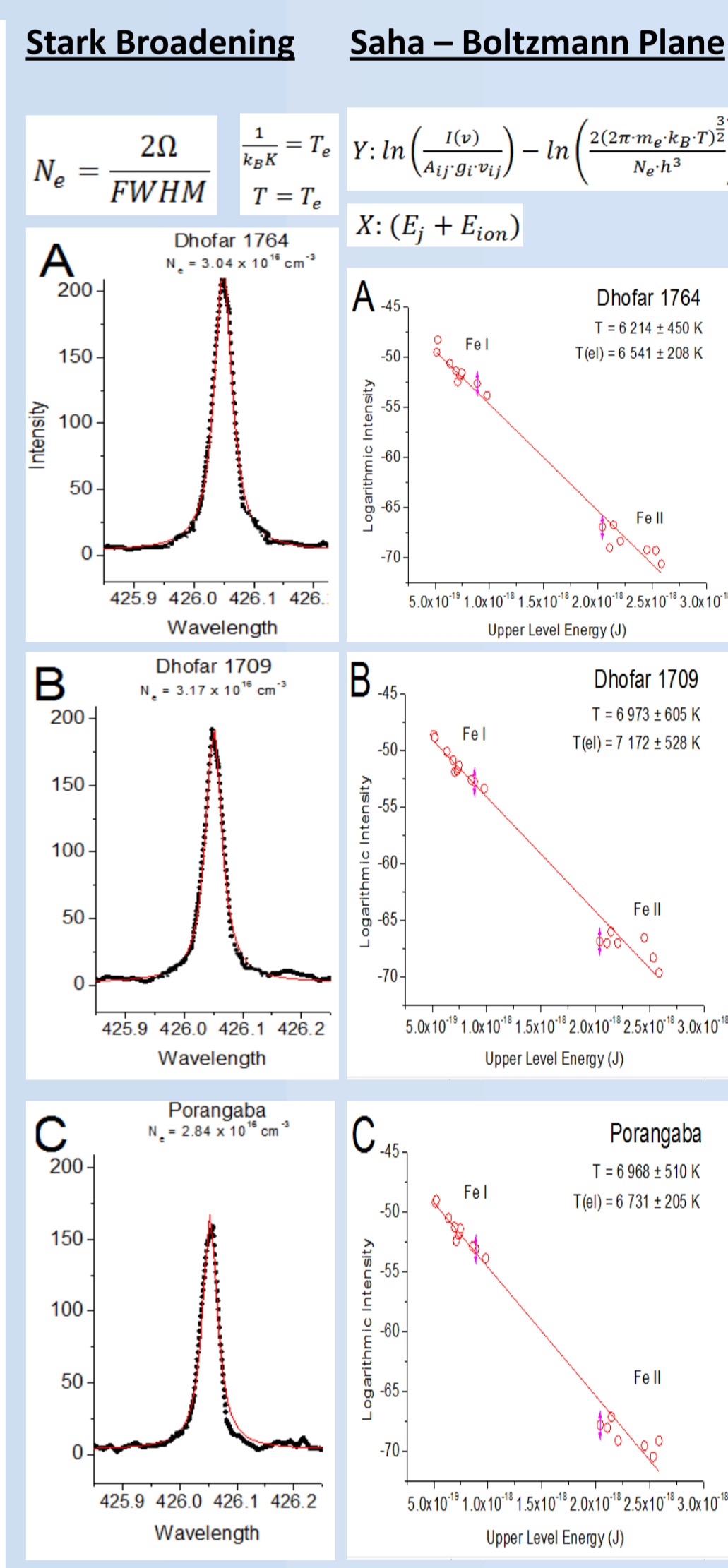
August 12, 2015 at 23:21:02 UT  
The atmospheric path was located between Beldno and Mszana Górna (Poland). Entered the atmosphere in 103.3 km, burned in 73.8 km and lasted 1.4 sec. Geocentric velocity 56.2 km/sec.; a = 3.85 AU



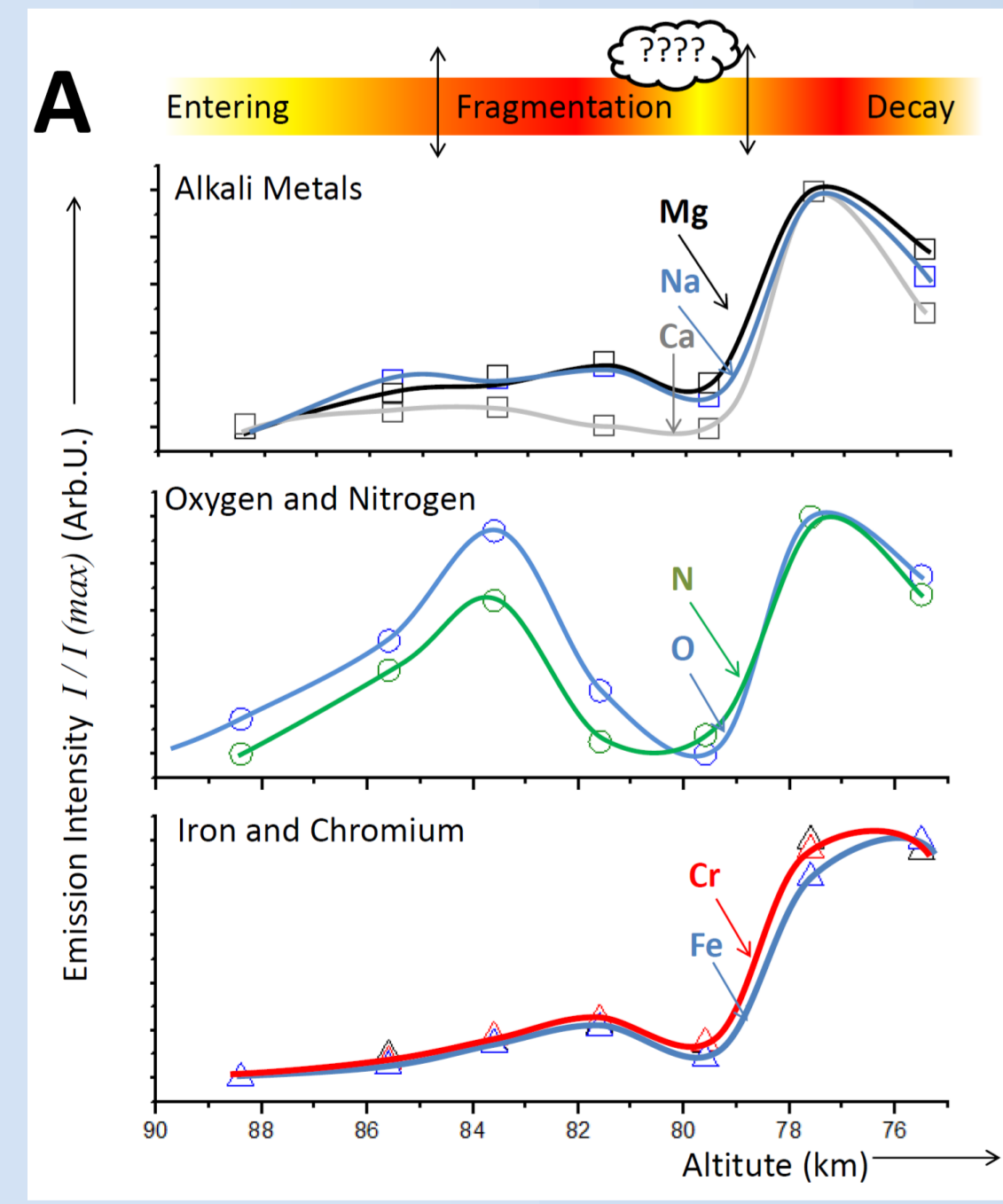
### Laboratory Ablation Spectra (LIBS)



### Data Processing



### Meteoroid Descend



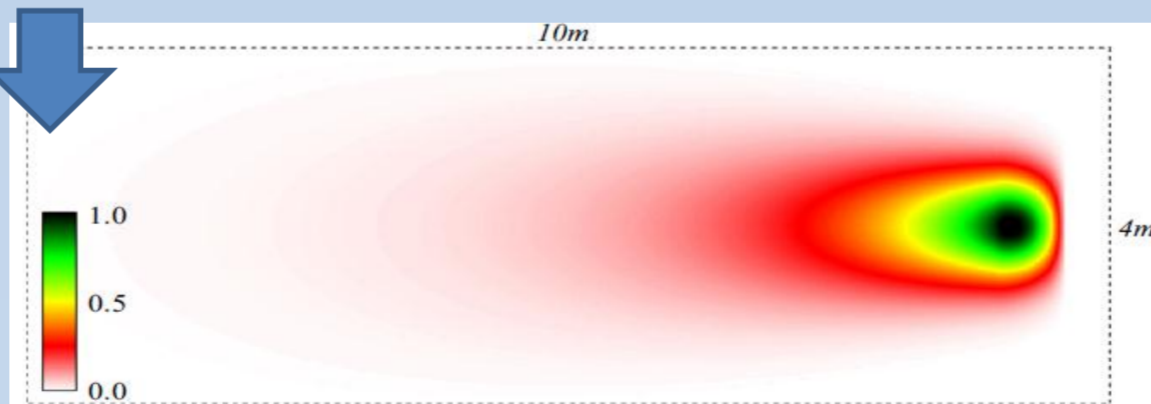
## CONCLUSION

increasing Fe CI → CM → CR → CO → CV → CK. LL → L → H 1.3 → 1.6 → 2.14

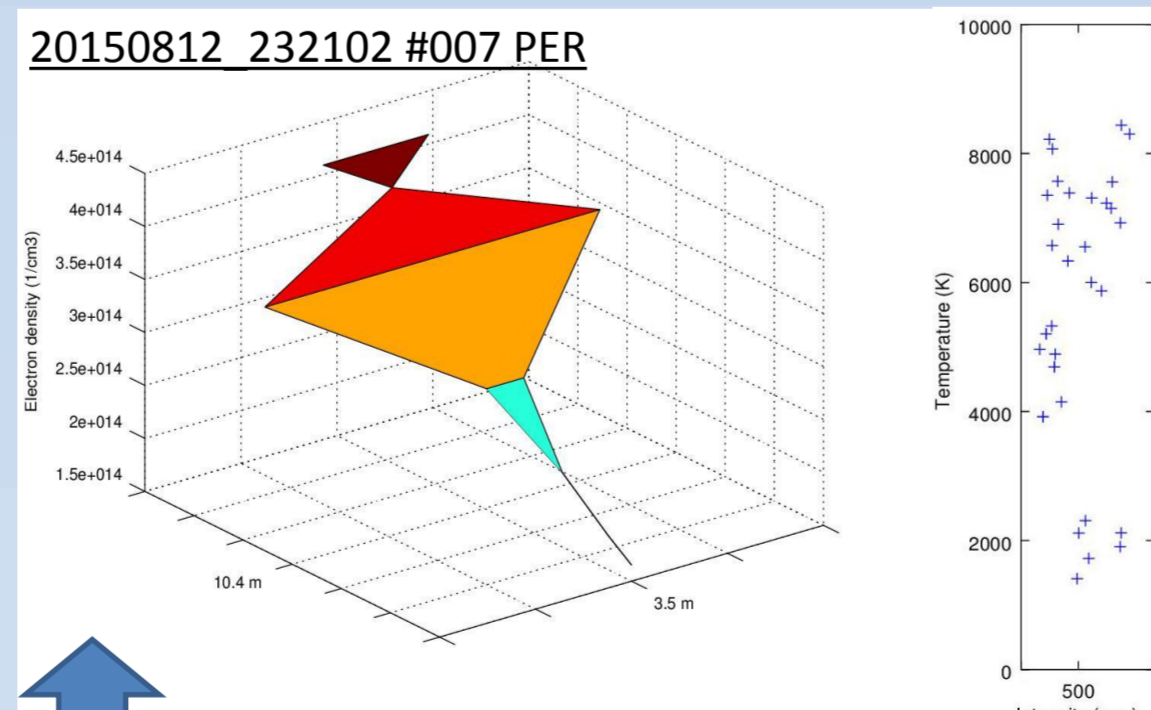
Spectrum	Note	Fe	Na	Mg	Si	Ca	Cr	Mn	Ni
Perseid	main component	0.5	0.05	1	0.03	0.005	0.01		
spec A	second component	1.0		1	2.5				
Perseid	main component	0.5	0.05	1	0.03	0.01	0.01		
spec B	second component	0.9		1	1.8				
Leonide 2003	Rodriguez 2003	1.0	0.1	1.0	0.03	0.005	0.01		
C1 chondrites	Anders 1989	0.8	0.05	1	0.9	0.1	0.01	0.01	
CM chondrites	Mason 1979	0.8	0.03	1	1.0	0.07	0.01	0.04	
L chondrites	Mason 1979	0.6	0.05	1	1.1	0.05	0.01	0.04	
Sahara 98222 L6	Dell'Aglio 2010 (CF)	0.9		1	1.2	0.1	0.02	0.02	
Micrometeorites	Schramm 1989	0.9	0.06	1	1.2	0.03	0.02	0.04	
Košice H5 Chond.	Ozdin 2015 (CF)	2.1	0.1	1	1.3	0.1	0.03	0.02	0.04
Halley dust	Jessberger 1988	0.5	0.1	1	1.8	0.1	0.01	0.01	
Wild 2	Stardust (terminal particle)	1		1	0.005	0.006	0.01	0.02	
Dhofar 1764	CV3 - Ablation spectrum	1.2	0.003	1	0.8	0.1	0.02	0.06	
Dhofar 1709	LL4 - Ablation spectrum	1.8	0.02	1	1.2	0.2	0.05	0.09	
Porangaba	L4 - Ablation spectrum	1.5	0.03	1	1.6	0.2	0.05	0.1	
Perseid 2015	main component	0.8	0.0019	1	3.1	0.0005	0.002	0.02	
Leonide 2015	main component	1.0	0.0012	1	1.5	0.0004	0.002	0.005	

### Structure of a typical Meteoroid

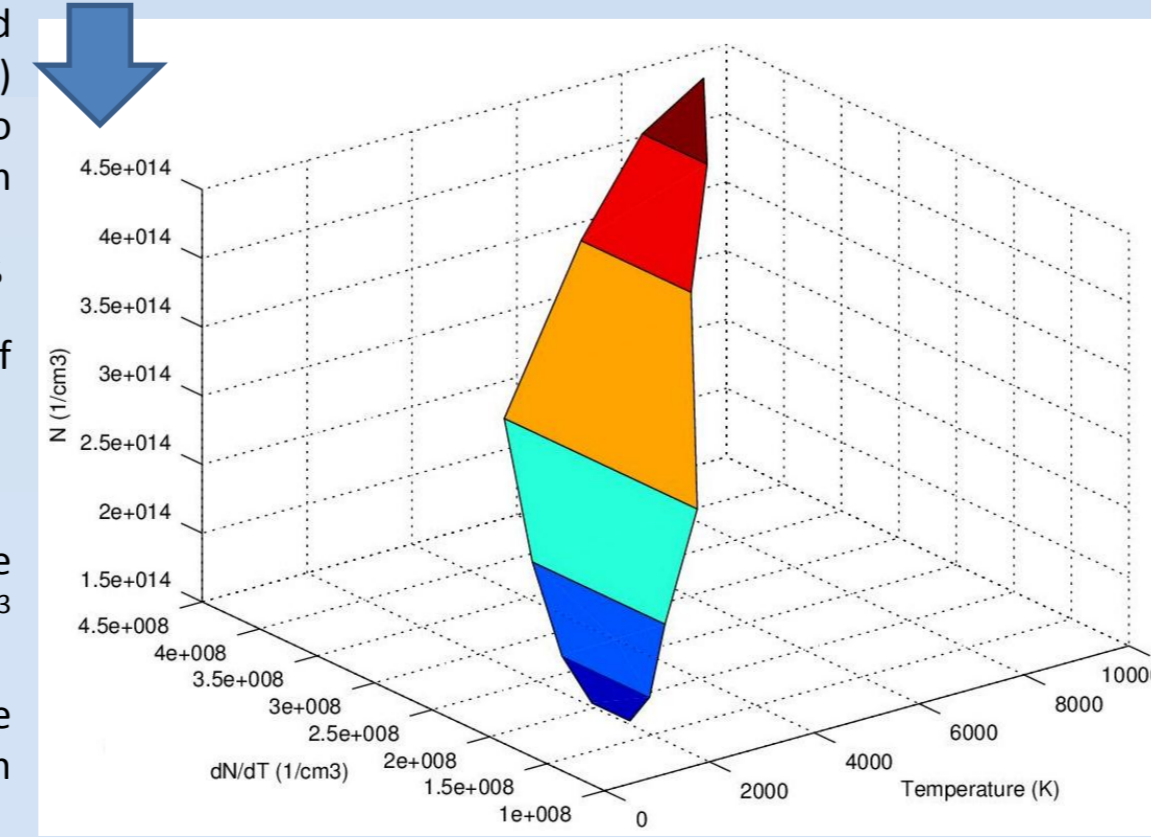
Electron density in the range from 10<sup>9</sup> (min) to 10<sup>12</sup> - 10<sup>14</sup> (max) cm<sup>-3</sup>. Typical temperature ranges from 4200 - 4450 (PER) 4300 - 4400 (LEO). Altitude 103 - 95 Km (PER) and 110 - 103 (LEO).



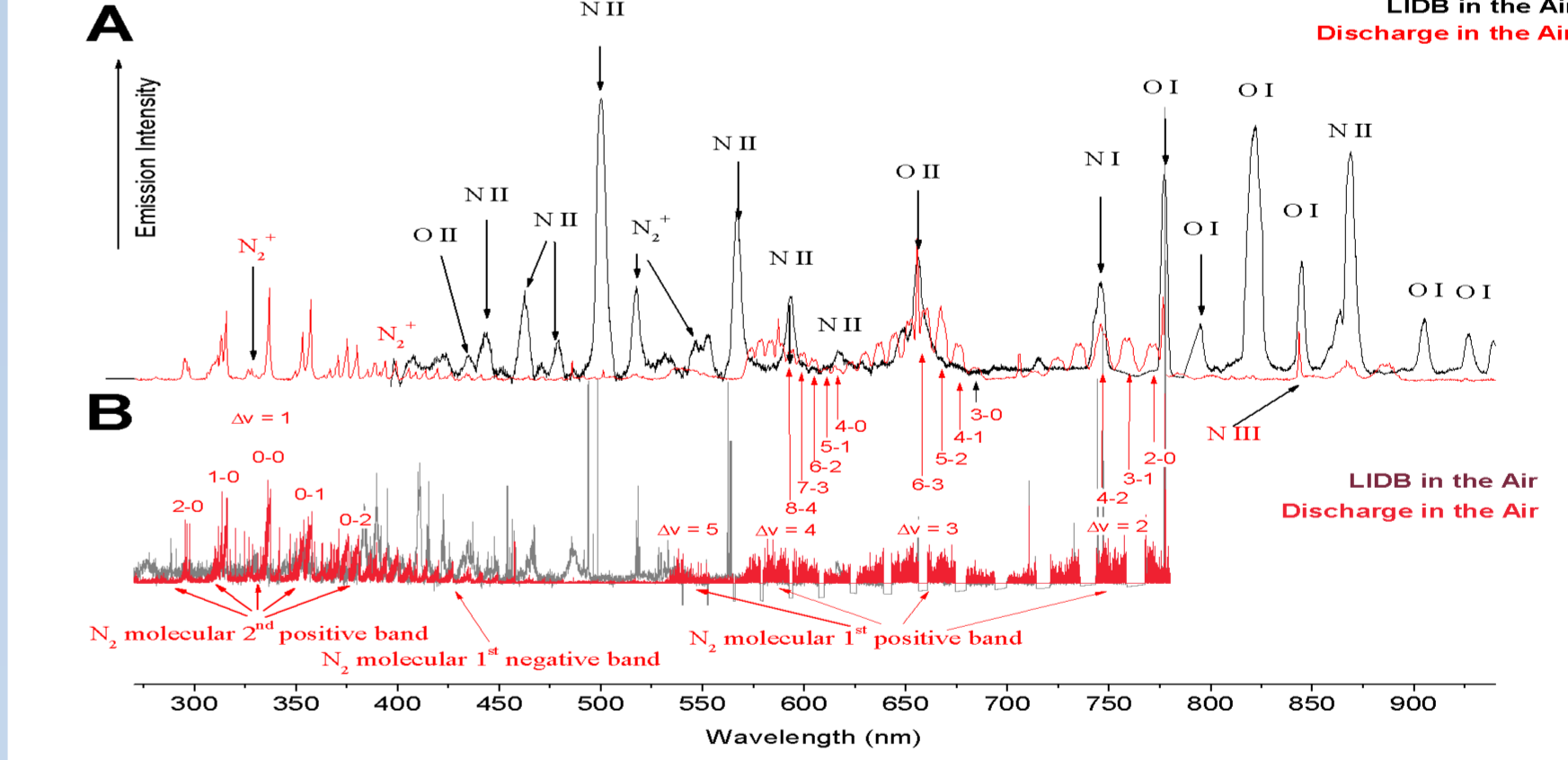
### SID Monitoring of the Perseid Plasma



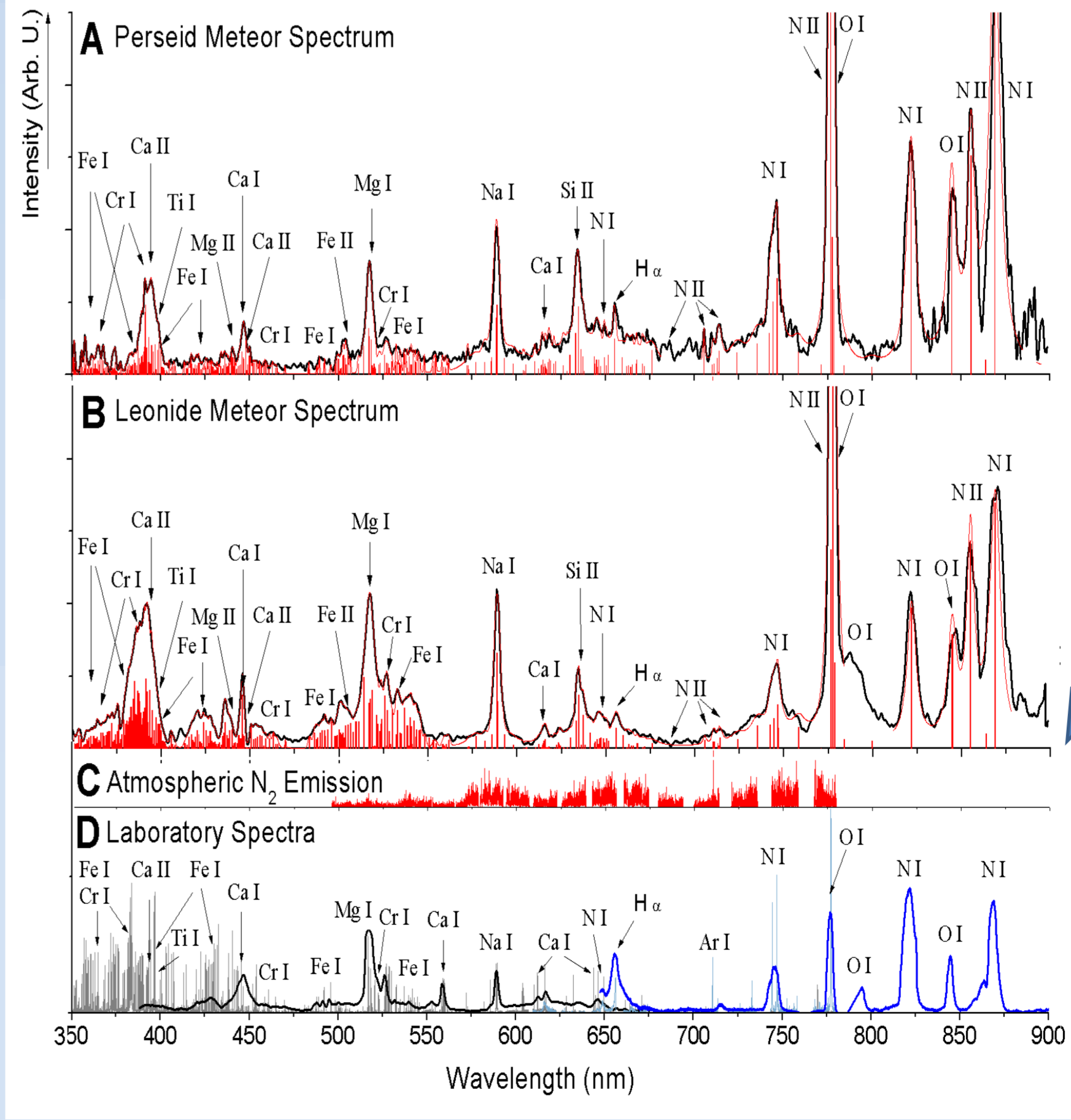
Electron density 1.5 - 4.5 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>. Temperature: 2000 K (tail) 5000 K (neutral) 7000 K (ionized)



### Laboratory LIDB in the Air



### Comparison with Meteor Spectra and the Fit



### Calibration Free Data Processing

Boltzmann plane:  $Y = \ln \left( \frac{I_{ij}}{A_{ij} g_j} \right) = -\frac{1}{k_B T} E_j + \ln \left( \frac{C_i}{C_j} \frac{g_j}{g_i} \right)$   
 $Y = \ln \left( \frac{I_{ij}}{A_{ij} g_j} \right) = -\frac{1}{k_B T} E_j + \ln \left( \frac{C_i}{C_j} \frac{g_j}{g_i} \right)$   
 $Y = m E_j + b$   
 where  $g_i$  is related with the concentration  $C_i$   
 $C_i = \sum_j \exp(-E_j/k_B T)$   
 normalizing the sum of all species concentration:  
 $\sum_i C_i = \sum_j \sum_i C_i(T) \exp(-E_j/k_B T) = 1$

### Meteor Master Program

In MMP and Python Fitting in Fytk. Data from the NIST library.

Calibration Free Data Analysis based on fit of the meteor spectra (left). Logarithmic intensities weighted by temperature and emission coefficients are plotted in the Boltzmann plane. Laboratory spectra are shown below for the qualitative comparison. Solid curve represents low resolution spectra measured by meteor spectrograph (A,B for meteor; D in laboratory for ablation). Red stick diagram represents computed artificial spectrum fitted to envelope.