

На правах рукописи

Кузищин Юрий Александрович

**ЛАЗЕРНО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ/ИОНИЗАЦИЯ
НИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С ПОВЕРХНОСТИ
ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В УСЛОВИЯХ АТМОСФЕРНОГО
ДАВЛЕНИЯ**

01.04.21 – лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва 2014

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» (НИЯУ МИФИ)

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор
Чистяков Александр Александрович, Национальный
исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор
Капустин Владимир Иванович, Московский государственный
технический университет радиозлектроники, электроники и
автоматики

кандидат физико-математических наук
Елистратов Андрей Александрович, сотрудник в/ч 33965

Ведущая организация:

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Защита состоится «21» января 2015 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.130.05 при Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, 31, тел. 8(495)788-56-99 доб. 95-26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского ядерного университета МИФИ и на сайте: <http://ods.mephi.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.130.05

доктор физ.-мат. наук



Р. С. Стариков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований

В настоящее время актуальной научной и технической задачей является поиск и детектирование сверхнизких концентраций органических веществ в газовой фазе, в частности, взрывчатых веществ, к которым относятся нитроароматические соединения [1]. Сегодня для решения поставленной задачи идёт бурное развитие методов, в основе которых лежат принципы лазерной ионизационной спектроскопии. Среди них наиболее развитыми являются многоступенчатая лазерная ионизация, отличающаяся высокой чувствительностью и селективностью [2–4], и матрично-стимулированная лазерная десорбция/ионизация (MALDI), отличающаяся низкой степенью фрагментации ионизируемых молекул [5–7]. Однако наиболее перспективным лазерно-ионизационным методом следует считать сравнительно новый метод поверхностно-стимулированной лазерной десорбции/ионизации (SALDI) [8; 9]. Особый интерес представляет использование пористого кремния (ПК) в качестве твердотельной подложки в методе SALDI благодаря его высокой удельной площади поверхности. Данная разновидность SALDI получила название десорбция/ионизация с пористого кремния (DIOS) и успешно применяется в масс-спектрометрии [10–12]. При этом отдельной задачей является внедрение метода DIOS в спектроскопию ионной подвижности, что может существенно расширить возможности последней.

Несмотря на широкое распространение DIOS, на сегодняшний момент не существует единой точки зрения на физические механизмы лазерно-стимулированной десорбции/ионизации [12–17]. Кроме того, в рамках спектроскопии ионной подвижности можно ожидать их усложнения вследствие сопутствующего комплекса ионно-молекулярных реакций в газовой фазе [18]. Таким образом, задача исследования процессов ионизации в методе DIOS в условиях атмосферного давления с целью создания ионных источников, в том числе и для спектроскопии ионной подвижности, представляет непосредственный научный и прикладной интерес.

Цель работы

Целью диссертационной работы является экспериментальное изучение механизмов образования ионов нитроароматических соединений при поверхностно-стимулированной лазерной десорбции/ионизации в условиях атмосферного давления.

Основными задачами диссертационной работы являются

1. Разработка методики и установки по изучению механизма поверхностно-стимулированной лазерной десорбции/ионизации молекул нитроароматических соединений, сорбированных на пористом кремнии, в условиях атмосферного давления.
2. Изучение влияния состава газовой среды на процесс поверхностно-стимулированной лазерной десорбции/ионизации.
3. Изучение зависимости ионных сигналов от параметров возбуждающего лазерного излучения с целью установления характера процесса поверхностно-стимулированной лазерной десорбции/ионизации.
4. Определение оптимального режима воздействия лазерного излучения на поверхность пористого кремния с целью достижения максимальной амплитуды ионных сигналов.

Научная новизна

1. Впервые проведено детальное исследование зависимости ионных сигналов, полученных при воздействии лазерного излучения (ЛИ) на поверхность пористого кремния с сорбированными молекулами ТНТ, от интенсивности в широком диапазоне как для 4-ой ($\lambda=266$ нм), так и для 3-ей ($\lambda=355$ нм) гармоник YAG:Nd³⁺-лазера в условиях атмосферного давления.
2. Экспериментально доказано, что в основе механизма образования отрицательных ионов молекул тринитротолуола (ТНТ-Н)⁻ лежит процесс лазерно-стимулированного переноса протона от молекулы ТНТ к нанокристаллам ПК.
3. По прошествии 20 часов с момента сорбции молекул ТНТ на поверхность ПК обнаружен эффект лазерно-стимулированной диссоциации нейтральных молекул ТНТ на поверхности ПК под действием ЛИ с $\lambda=266$ нм и $q \approx 10^7$ Вт/см², в результате которой

возникает ионный сигнал $(\text{THT-NO}_2)^-$, идентичный сигналу отрицательных ионов динитротолуола $(\text{ДНТ})^-$.

Практическая значимость работы

1. Созданная в рамках диссертационной работы методика может быть использована для изучения механизмов ионизации различных органических соединений с поверхности твердотельных подложек, а также позволяет оптимизировать параметры этих подложек для достижения максимальной эффективности ионизации.
2. Результаты работы могут быть использованы при разработке высокоэффективных источников ионов для спектрометров ионной подвижности.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработана методика и установка по изучению механизма десорбции/ионизации молекул нитроароматических соединений, сорбированных на пористом кремнии. Установка включает в себя мощную твердотельную лазерную систему YAG:Nd^{3+} с преобразованием в гармоники с длинами волн 266, 355 и 532 нм; систему сорбции исследуемых молекул на пористый кремний в условиях воздушной атмосферы и атмосферы инертных газов с контролем температуры и концентрации кислорода; продольный спектрометр ионной подвижности для изучения процессов ионизации.
2. Обнаружен и исследован эффект десорбции/ионизации молекул ТНТ с образованием ионов $(\text{THT-H})^-$ на длинах волн лазерного излучения 266 и 355 нм в диапазоне интенсивностей $(0,1-5) \cdot 10^7$ Вт/см² в условиях атмосферного воздуха и инертного газа. Показано, что эффективность десорбции/ионизации максимальна для лазерного излучения с $\lambda=266$ нм.
3. Показано, что механизм образования ионов $(\text{THT-H})^-$ состоит в лазерно-стимулированном переносе протона от молекул ТНТ к нанокристаллам пористого кремния.
4. Анализ экспериментальных зависимостей ионных сигналов от интенсивности ЛИ для различных длин волн показал, что процесс поверхностно-стимулированной лазерной десорбции/ионизации

молекул ТНТ с ПК имеет фотоактивационную природу и не является чисто термическим.

5. При воздействии излучения с длиной волны 266 нм и $q \approx 10^7$ Вт/см² на пористый кремний в воздушной атмосфере через 20 часов с момента сорбции молекул ТНТ обнаружен эффект лазерно-стимулированной диссоциации молекул ТНТ с образованием ионов (ТНТ-NO₂)⁻, идентичных отрицательным ионам динитротолуола ДНТ⁻. Анализ экспериментальных результатов показывает, что молекулярный фрагмент (ТНТ-NO₂) покидает поверхность в нейтральном состоянии, а образование иона происходит в воздухе при взаимодействии с фотоэлектронами.

Апробация работы. Основные результаты диссертации прошли апробацию на следующих конференциях: Научные сессии НИЯУ МИФИ 2009-2011 (Россия, Москва, 2009-2011), VII Курчатовская молодёжная научная школа (Россия, Москва, 2009), IV Всероссийская конференция-школа «Фундаментальные вопросы масс-спектрометрии и ее аналитические применения» (Россия, Звенигород, 2010), VII Всероссийская телеконференция «Молодёжь и наука» (Россия, Москва, 2010), Всероссийские конференции по фотонике и информационной оптике 2012-2014 (Россия, Москва, 2012-2014), X Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике (Россия, Самара, 2012), VIII международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика – 2013» (Россия, Санкт-Петербург, 2013).

Вклад автора. Все результаты, представленные в работе, получены автором лично либо при его непосредственном участии, а именно: изготовлена установка для электрохимического травления и получены образцы ПК; модифицирован ионный источник спектрометра ионной подвижности для исследования поверхностно-стимулированной лазерной десорбции/ионизации; исследованы спектры фоновой ионизации при воздействии ЛИ на поверхность ПК, из анализа которых найдена остаточная концентрация кислорода в случае использования инертной газовой среды; сконструирована сорбционная камера для нанесения молекул аналита на твердотельные

подложки; исследованы спектры ионной подвижности в случае DIOS молекул ТНТ; подобран оптимальный режим сорбции и проведена численная оценка нанесённых молекул аналита на поверхность образцов ПК; исследована устойчивость ионных сигналов, соответствующих молекулам ТНТ; проведена серия экспериментов по выявлению преобладающего механизма лазерной десорбции/ионизации молекул ТНТ и установлен характер этого процесса; подобраны оптимальные режимы лазерного воздействия с точки зрения амплитуды полезного ионного сигнала.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 5 статей в журналах из списка ВАК (3 из которых входят в базу данных Web of Science и SCOPUS). Список публикаций приведен в конце автореферата. Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете МИФИ на кафедре № 81 «Физика микро- и наносистем».

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, основных выводов, списка используемой литературы и приложений. Объем диссертации составляет 125 страниц, включая 41 рисунок. Список цитируемой литературы содержит 159 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и сформулирована цель работы. Обсуждаются научная новизна, научная и практическая значимость; приведены сведения об апробации работы, публикациях автора по теме исследования, объеме и структуре диссертации, дана краткая аннотация работы.

В первой главе рассмотрены методы матрично-стимулированной и поверхностно-стимулированной лазерной десорбции/ионизации (MALDI и SALDI). Отдельное внимание уделено методу десорбции/ионизации с пористого кремния (DIOS), в том числе применительно к спектрометрии ионной подвижности. Приведён метод изготовления образцов пористого кремния для DIOS.

Описаны общие физические и физико-химические свойства пористого кремния. Рассказано о методе спектрометрии ионной подвижности.

Во второй главе описаны экспериментальная установка и методика проведения исследований.

Изучение механизмов поверхностно-стимулированной лазерной десорбции/ионизации молекул нитроароматических соединений, сорбированных на пористом кремнии проводилось при помощи продольного спектрометра ионной подвижности. Его схема представлена на рисунке 1. Конструктивно спектрометр ионной подвижности (СИП) можно разделить на три части: ионный источник, дрейфовую трубку и ионный детектор. Ионный источник спектрометра позволял проводить ионизацию молекул исследуемых веществ как при помощи метода многоступенчатой лазерной ионизации, так и при помощи метода поверхностно-стимулированной лазерной десорбции/ионизации с твердотельных подложек. В последнем случае образцы твердотельных подложек вводились внутрь ионного источника при помощи металлического штока. Размер образцов ПК составлял 2x2 мм.

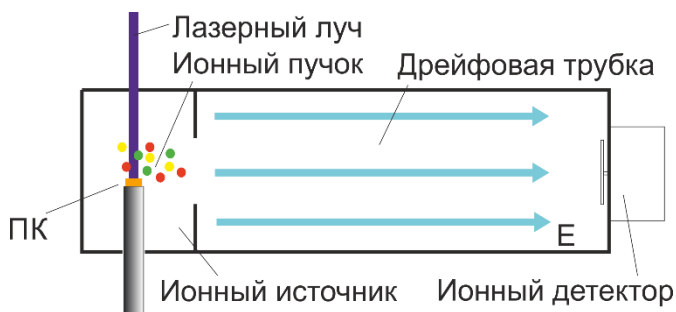


Рисунок 1. Продольный спектрометр ионной подвижности.

Воздействие на образцы пористого кремния осуществлялось излучением 3-ей ($\lambda=355\text{nm}$) и 4-ой ($\lambda=266\text{nm}$) гармониками YAG:Nd³⁺-лазера, работающего в режиме модуляции добротности. Оптическая схема лазерной установки приведена на рисунке 2. Длительность лазерных импульсов составляла $\tau=6$ нс, частота следования импульсов $\nu=10$ Гц. Распределение интенсивности по сечению

лазерного пучка было близко к моде TEM_{00} . Диаметр лазерного пятна на образце варьировался и составлял от 0,2 до 1,0 мм.

Лабораторная лазерная YAG:Nd установка с системой генерации гармоник

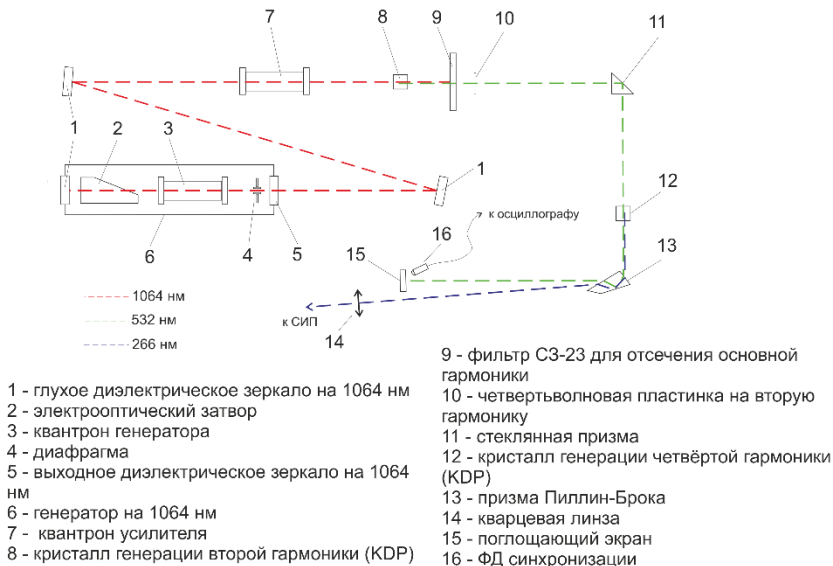


Рисунок 2. Лазерная система.

Изготовление образцов пористого кремния осуществлялось методом электрохимического травления в растворе плавиковой кислоты. Особенностью используемой установки является возможность изготавливать образцы пористого кремния как р-типа, так и n-типа; для изготовления последних применялась дополнительная подсветка галогеновой лампой.

Нанесение молекул нитроароматических соединений на образцы пористого кремния осуществлялось методом сорбции из газовой фазы. Сорбция проводилась при температурах 45-55° С в течении 10-30 мин в воздушной атмосфере или атмосфере инертного газа с контролем концентрации кислорода и температуры. Помимо сорбции, кювета могла быть использована для прокаливания образцов ПК в инертном газе с целью удаления молекул кислорода из пор.

В третьей главе исследовано влияние газовой среды на ионизацию нитроароматических молекул, сорбированных на пористом кремнии под действием ЛИ.

На рисунке 3 представлен фоновый спектр ионной подвижности, полученный с чистого образца пористого кремния под воздействием ЛИ с $\lambda=266$ нм и $q=1,5 \cdot 10^7$ Вт/см² в режиме детектирования отрицательных ионов (отрицательная мода). Положительная мода в данной работе не использовалась из-за сильной фрагментации положительных ионов молекул нитроароматических соединений. Представленный фоновый спектр состоит из одного пика с подвижностью 2,19 см²/В·с, соответствующего O₂⁻ и O₂⁻(H₂O)_n [19].

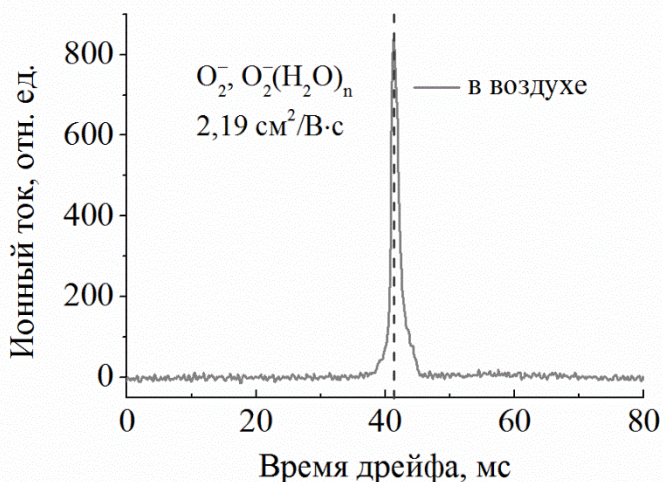


Рисунок 3. Фоновый спектр ионной подвижности, полученный при воздействии ЛИ с $\lambda=266$ нм на поверхность пористого кремния.

На рисунке 4 представлен спектр ионной подвижности при воздействии ЛИ с $\lambda=266$ нм и $q=1,5 \cdot 10^7$ Вт/см² на образцы пористого кремния с сорбированными на их поверхности молекулами ТНТ. Из данного спектра видно сильное уширение фонового сигнала, что говорит о сорбции на поверхность образцов пористого кремния

примесных веществ. Правее фонового сигнала появляется отдельный пик с подвижностью $1,55 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, соответствующий $(\text{THT-H})^-$ [19]. Несмотря на сильное уширение фонового сигнала, сигнал $(\text{THT-H})^-$ отчётливо различим на его фоне и обладает хорошим отношением сигнал/шум (~ 20).

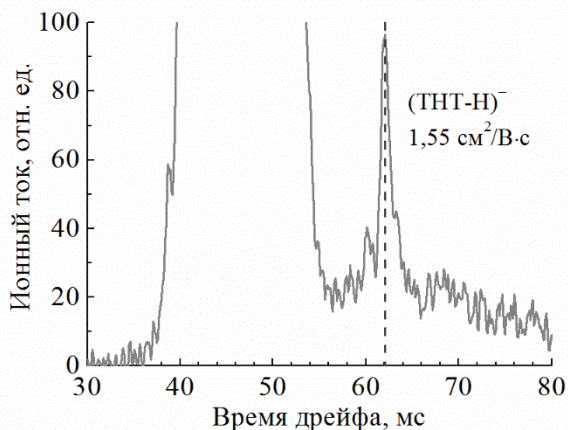


Рисунок 4. Спектр ионной подвижности, полученный при воздействии ЛИ с $\lambda=266 \text{ нм}$ на образец ПК с сорбированными на его поверхности молекулами ТНТ.

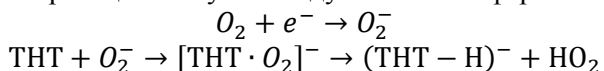
В предыдущих работах, проведённых в нашей лаборатории было установлено, что в режиме прокачки паров ТНТ вблизи поверхности пористого кремния образование ионов $(\text{THT-H})^-$ происходит в результате ионно-молекулярных реакций с электронами, эмитированными с поверхности пористого кремния под действием лазерного излучения с $\lambda=266 \text{ нм}$ [20]. Вместе с тем, предварительные эксперименты показали наличие существенного вклада поверхности ПК в случае образования ионов типа $(\text{THT-H})^-$. Таким образом, можно предположить два механизма образования ионов типа $(\text{THT-H})^-$. Первый – ионизация в газовой фазе. Её ключевые моменты:

- десорбция нейтральных молекул ТНТ с поверхности ПК под действием ЛИ;
- эмиссия электронов с поверхности ПК под действием ЛИ;

- ионно-молекулярные реакции в газовой фазе.

Второй – ионизация на поверхности ПК.

Для выявления механизма ионизации, преобладающего при лазерном воздействии на ПК с предварительно сорбированными молекулами ТНТ в условиях атмосферного давления, был проведён эксперимент по замене газовой среды спектрометра с воздушной на инертную. В качестве инертного газа использовался азот марки ОСЧ. Известно, что в случае ионизации в газовой фазе тип ионов зависит от состава газовой среды [18]. Ниже приведена цепочка ионно-молекулярных реакций в случае воздушной атмосферы.



Из этих реакций следует, что первоначально происходит захват электрона молекулой кислорода. Затем молекула ТНТ вступает в реакцию с отрицательным ионом молекулы кислорода, результатом которой является ион типа $(ТНТ-Н)^-$. Замена газовой среды спектрометра с воздуха на азот и прокаливание образцов пористого кремния должны исключить молекулы кислорода из зоны реакции. Как следствие этого, ионно-молекулярные реакции существенно упрощаются и сводятся к захвату молекулой ТНТ электрона, эмитированного с поверхности ПК под действием ЛИ. Таким образом, образование ионов $(ТНТ-Н)^-$ становится невозможным.

Также стоит отметить, что переход к атмосфере азота должен существенно уменьшить эффективность образования отрицательных ионов нитроароматических молекул вследствие уменьшения времени ион-молекулярных реакций внутри ионного источника.

На рисунке 5 представлены спектры ионной подвижности при воздействии ЛИ с $\lambda=266$ нм и $q=1,0 \cdot 10^7$ Вт/см² на образцы пористого кремния с сорбированными на их поверхности молекулами ТНТ в различных газовых средах. Из спектров видно, что переход от воздушной атмосферы к азотной не приводит к существенному изменению амплитуды сигнала $(ТНТ-Н)^-$. Это напрямую доказывает, что основным механизмом образования ионов типа $(ТНТ-Н)^-$ является поверхностная ионизация.

Вместе с тем, в атмосфере азота появился пик с подвижностью 1,49 см²/В·с, соответствующий (ТНТ)⁻. По-видимому, за образование ионов данного типа и отвечает механизм прямого захвата электрона.

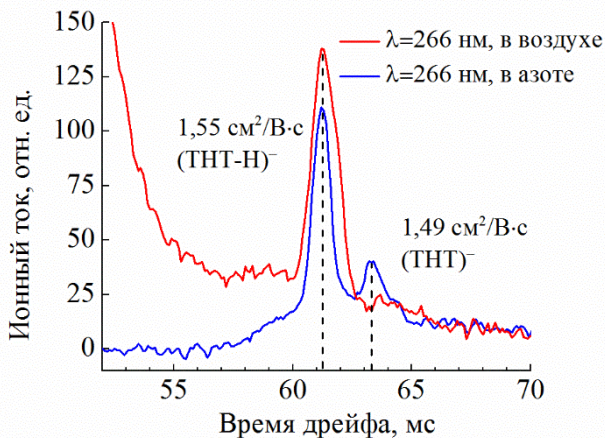


Рисунок 5. Спектры ионной подвижности, полученные при воздействии ЛИ с $\lambda=266$ нм на образцы ПК с сорбированными на его поверхности молекулами ТНТ в различных газовых средах.

Все измерения, описанные выше, проводились при малых временах между сорбцией и исследованием ионных спектров (до 1 часа). На больших временах между сорбцией и записью спектров ионной подвижности (~20 часов) механизм ионизации молекул ТНТ отличался от вышеизложенного.

На рисунке 6 представлены спектры ионной подвижности, полученные под действием ЛИ с $\lambda=266$ нм и $q=1,0\cdot 10^7$ Вт/см² с образцов ПК сразу после нанесения молекул ТНТ и по прошествии времени порядка 20 часов.

Из графиков видно, что сигнал, отвечающий ионам $(\text{ТНТ-Н})^-$, не наблюдался по истечении 20 часов. Вместе с тем, по истечении этого времени, появился другой пик с подвижностью $1,62 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и идентифицируемый как сигнал $(\text{ТНТ-NO}_2)^-$ (или $(\text{ДНТ})^-$). Данный сигнал наблюдался без существенного уменьшения амплитуды и через 70 часов.

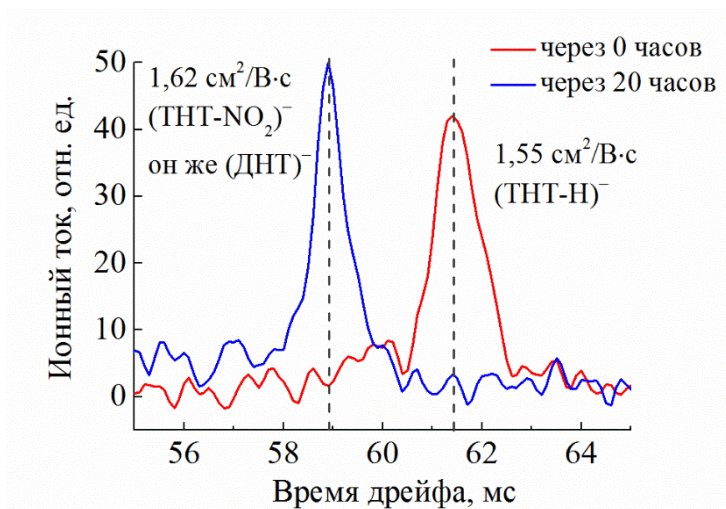


Рисунок 6. Спектры ионной подвижности, полученные под действием ЛИ с $\lambda=266$ нм сразу после сорбции и по истечении 20 часов с момента сорбции молекул ТНТ.

Для установления механизма образования ионов $(\text{ТНТ-NO}_2)^-$ был проведён эксперимент по замене газовой среды спектрометра с воздушной на азотную. На рисунке 7 представлены спектры ионной подвижности, полученные под действием ЛИ с $\lambda=266$ нм и $q=1,0 \cdot 10^7$ Вт/см² с образцов пористого кремния по истечении 70 часов с момента сорбции в атмосфере воздуха и азота. Видно, что переход в атмосферу азота привёл к исчезновению пика $(\text{ТНТ-NO}_2)^-$. Это говорит о сильной зависимости амплитуды пика $(\text{ТНТ-NO}_2)^-$ от состава газовой среды. Таким образом, основной механизм образования ионов в этом случае – захват электрона в газовой фазе. Следовательно, фрагменты (ТНТ-NO_2) покидают поверхность в нейтральном состоянии. Таким образом, воздействие ЛИ на образцы ПК с сорбированными на их поверхности молекулами ТНТ в этих условиях приводит к диссоциации молекул ТНТ с образованием (ТНТ-NO_2) .

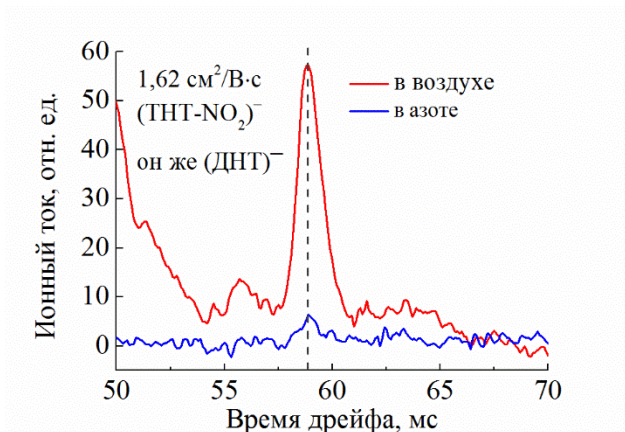


Рисунок 7. Спектры ионной подвижности, полученные под действием ЛИ с $\lambda=266$ нм, записанные по истечении 70 часов с момента сорбции молекул ТНТ в различных газовых средах.

В четвёртой главе исследованы механизмы образования ионов типа $(\text{ТНТ}\cdot\text{Н})^-$ на поверхности ПК под действием ЛИ. Для этого проводилось исследование амплитуды сигнала $(\text{ТНТ}\cdot\text{Н})^-$ в зависимости от интенсивности возбуждающего ЛИ с различными длинами волн. На рисунках 8 и 9 представлены соответствующие зависимости для ЛИ с $\lambda=266$ нм и $\lambda=355$ нм. Во-первых, из представленного графика видно, что применение ЛИ с $\lambda=266$ нм на порядок эффективнее, чем применение ЛИ с $\lambda=355$ нм с точки зрения образования ионов типа $(\text{ТНТ}\cdot\text{Н})^-$. Оптимальные интенсивности наблюдались в случае применения ЛИ с $\lambda=266$ нм и $\lambda=355$ нм $\approx 2,0 \cdot 10^7$ Вт/см².

Во-вторых, представленные зависимости можно разделить на две области. Первая область – область роста амплитуды сигнала с ростом φ . Вторая область – область выхода на насыщение и спада амплитуды ионного сигнала. Традиционно выход на насыщение и спад амплитуды ионного сигнала связывают с процессами разрушения поверхности пористого кремния под действием лазерного излучения [15]. В нашей работе также наблюдалось заметное разрушение поверхности образцов пористого кремния в области II (рисунок 8 и 9).

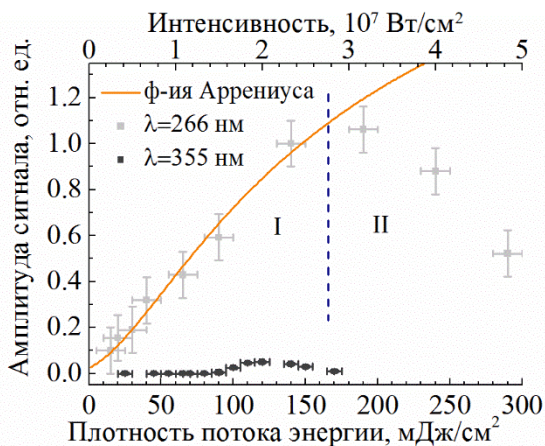


Рисунок 8. Зависимость амплитуды ионного сигнала (ТНТ-Н)⁻ от интенсивности ЛИ с $\lambda=266$ и $\lambda=355$ нм.

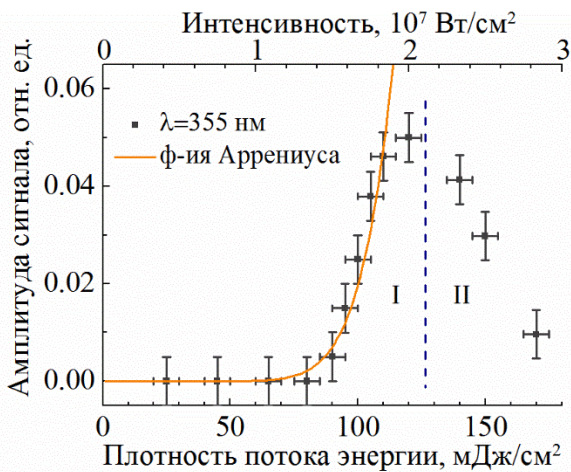


Рисунок 9. Зависимость амплитуды ионного сигнала (ТНТ-Н)⁻ от интенсивности ЛИ с $\lambda=355$ нм.

На основе экспериментальных зависимостей, представленных на рисунках 8 и 9, был сделан вывод о том, что механизм формирования ионов типа $(\text{THT-H})^-$ связан с процессами переноса протона от молекулы ТНТ к поверхности ПК под действием ЛИ.

Анализ экспериментальных данных показал, что энергия активации лазерной десорбции/ионизации зависит от длины волны возбуждающего излучения и равна $\approx 0,1$ эВ для $\lambda=266$ нм и ≈ 1 эВ для $\lambda=355$ нм. Это говорит о том, что данный процесс имеет фотоактивационную природу и не является чисто термическим.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработана методика и установка по изучению механизма лазерной десорбции/ионизации молекул нитроароматических соединений, сорбированных на пористом кремнии. Установка включает в себя лазерную систему на основе YAG:Nd^{3+} с генерацией гармоник; систему сорбции нитроароматических молекул на поверхность исследуемых образцов ПК в условиях воздушной среды и среды инертного газа; продольный спектрометр ионной подвижности для изучения процессов ионизации.
2. Обнаружен и исследован эффект лазерно-стимулированной десорбции/ионизации молекул ТНТ с образованием ионов $(\text{THT-H})^-$ на длинах волн лазерного излучения 266 и 355 нм в широком диапазоне интенсивностей. Показано, что эффективность десорбции/ионизации максимальна для ЛИ с $\lambda=266$ нм и $q \approx 2 \cdot 10^7$ Вт/см².
3. Экспериментально доказано, что механизм образования ионов $(\text{THT-H})^-$ состоит в лазерно-стимулированном переносе протона от молекул ТНТ к нанокристаллам пористого кремния.
4. Проведён анализ экспериментальных зависимостей ионных сигналов от интенсивности ЛИ для различных длин волн, который показал нетепловой характер процесса десорбции/ионизации.
5. Обнаружен ионный сигнал молекул динитротолуола $(\text{THT-NO}_2)^-$ при воздействии на ПК ЛИ с $\lambda=266$ нм и $q \approx 10^7$ Вт/см² через 20 часов с момента сорбции молекул ТНТ.
6. Проведены эксперименты, показывающие, что молекулы $(\text{THT-NO}_2)^-$ покидают поверхность под действием ЛИ в нейтральном состоянии, а

их ионизация происходит в воздухе при взаимодействии с фотоэлектронами.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах, определённых ВАК.

1. И. Л. Мартынов, В. А. Караванский, Г. Е. Котковский, Ю. А. Кузицин, А. С. Цыбин, А. А. Чистяков. Спектрометр ионной подвижности с ионным источником на основе лазерного воздействия на пористый кремний – Письма в ЖТФ, № 37, вып.1, 2011, с.56-63. (Web of Science, Scopus)
2. A. A. Chistyakov, Igor Nabiev, Y. A. Kuzishchin, I. L. Martynov, G. E. Kotkovskiy. The Photophysics of Porous Silicon: Technological and Biomedical Implications – Phys. Chem. Chem. Phys., №14, 2012, 13890–13902 (DOI: 10.1039/C2CP42019H). (Web of Science, Scopus)
3. Д. С. Довженко, Ю. А. Кузицин, И. Л. Мартынов. Лазерно-стимулированная десорбция/ионизация молекул нитроароматических соединений сорбированных в нанопористом кремнии – Известия Самарского научного центра РАН, Т.15, №4, 2013, с.130-132.
4. Г. Е. Котковский, Ю. А. Кузицин, И. Л. Мартынов, И. Р. Набиев, А. А. Чистяков. Фотофизические свойства пористого кремния и его применение в технике и биомедицине – Ядерная физика и инжиниринг, Т.4, №2, 2013, с.174–192.
5. Д. С. Довженко, Ю. А. Кузицин, И. Л. Мартынов, И. С. Еремин, Г. Е. Котковский, А. А. Чистяков, В. И. Красовский, И. П. Сипайло. Механизм лазерно-стимулированной десорбции/ионизации нитроароматических соединений с поверхности нанопористого кремния в условиях атмосферного давления – Оптический журнал, №8 (81), 2014, с.19-24. (Web of Science, Scopus)

Печатные работы в трудах научных конференций.

1. К. В. Захарченко, В. А. Караванский, Г. Е. Котковский, Ю. А. Кузицин, И. Л. Мартынов, А. А. Чистяков. Кинетика люминесценции нанопористого кремния под действием УФ и видимого лазерного

- излучения – Сборник трудов научной сессии МИФИ, Москва, 2009, Т.4, с.144-147.
2. В. А. Караванский, Г. Е. Котковский, Ю. А. Кузицин, И. Л. Мартынов, А. С. Цыбин, А. А. Чистяков. Спектрометр ионной подвижности на основе лазерной поверхностной ионизации – Сборник трудов научной сессии МИФИ, Москва, 2010, Т.3, с.96-99.
 3. В. А. Караванский, Г. Е. Котковский, И. Л. Мартынов, Ю. А. Кузицин, А. А. Чистяков. Спектрометр ионной подвижности на основе лазерной поверхностной ионизации – Сборник тезисов IV Всероссийской конференции-школы «Фундаментальные вопросы масс-спектрометрии и ее аналитические применения», Звенигород, 2010, с.35-36.
 4. Ю. А. Кузицин, К. В. Захарченко, В. А. Караванский, А. А. Чистяков. Влияние мощного лазерного излучения на кинетику люминесценции пористого кремния – Сборник трудов конференции «Молодежь и наука», Москва, 2010, часть 3, с.140-141.
 5. Ю. А. Кузицин, И. Л. Мартынов, В. А. Караванский, Г. Е. Котковский, А. А. Чистяков. Механизмы образования отрицательных ионов нитроароматических соединений при воздействии лазерного излучения на пористый кремний – Сборник трудов конференции «Научно-техническая конференция-семинар по фотонике и информационной оптике», Москва, 2011, с.104-105.
 6. А. А. Чистяков, Ю. А. Кузицин, И. Л. Мартынов, Д. С. Довженко. О влиянии сорбции паров ароматических молекул на кинетику люминесценции нанопористого кремния – Сборник трудов Всероссийской конференции по фотонике и информационной оптике, Москва, 2012, с.92-93.
 7. Д. С. Довженко, Ю. А. Кузицин. Лазерно-стимулированная десорбция/ионизация молекул нитроароматических соединений сорбированных в нанопористом кремнии – Сборник трудов «X Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике», Самара, 2012, с.292-297.
 8. Д. С. Довженко, Ю. А. Кузицин, И. Л. Мартынов, А. А. Чистяков. Лазерно-стимулированная десорбция/ионизация молекул нитроароматических соединений сорбированных в нанопористом

- кремнии – Сборник трудов Всероссийской конференции по фотонике и информационной оптике, Москва, 2013, с.103-104.
9. Д. С. Довженко, Ю. А. Кузицин, И. Л. Мартынов, И. П. Сипайло, А. А. Чистяков. Влияние параметров лазерного излучения на эффективность ионизации нитроароматических соединений на поверхности пористого кремния – Сборник трудов VIII международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика – 2013», Санкт-Петербург, 2013, с.21-23.
10. Ю. А. Кузицин, Д. С. Довженко, И. Л. Мартынов, А. А. Чистяков. Образование отрицательных ионов молекул тринитротолуола на поверхности пористого кремния при воздействии лазерного излучения различных длин волн – Сборник трудов Всероссийской конференции по фотонике и информационной оптике, Москва, 2014, с.229-230.

Цитируемая литература.

1. Field Detection of Drugs and Explosives by SPME-IMS рук. J. Almirall и др.- Miami., 2012.- 275 с.
2. Антонов В.С., Летохов В.С., Шибанов А.Н. Лазерная резонансная фотоионизационная спектроскопия молекул // Успехи физических наук. - 1984. - Т. 142. - № 2 . - С. 177–217.
3. Lustig D.A., Lubman D.M. Selective resonance enhanced multiphoton ionization of aromatic polymers in supersonic beam mass spectrometry // Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. - 1991. - Т. 107 . - С. 265–280.
4. Kotkovskii G.E., Martynov I.L., Novikova V. V., и др. A laser ion-mobility spectrometer // Instruments Exp. Tech. - 2009. - Т. 52. - № 2 . - С. 253–259.

5. Karas M., Bachmann D., Bahr U., и др. Matrix-assisted ultraviolet laser desorption of non-volatile compounds // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* - 1987. - Т. 78 . - С. 53–68.
6. Karas M., Hillenkamp F. Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10,000 daltons // *Anal. Chem.* - 1988. - Т. 60. - № 20 . - С. 2299–2301.
7. Ko K.H., Kwon C. II, Park S.H., и др. Application of Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Imaging Mass Spectrometry (MALDI-TOF IMS) for Premalignant Gastrointestinal Lesions. // *Clin. Endosc.* - 2013. - Т. 46. - № 6 . - С. 611–619.
8. Sunner J., Dratz E., Chen Y.-C. Graphite surface-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry of peptides and proteins from liquid solutions // *Anal. Chem.* - 1995. - Т. 67. - № 23 . - С. 4335–4342.
9. Kraft P., Dratz E., Sunner J., и др. Infrared, surface-assisted laser desorption ionization mass spectrometry on frozen aqueous solutions of proteins and peptides using suspensions of organic solids. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* - 1998. - Т. 9. - № 9 . - С. 912–24.

10. Shen Z., Thomas J.J., Averbuj C., и др. Porous Silicon as a Versatile Platform for Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry // *Anal. Chem.* - 2001. - Т. 73. - № 3 . - С. 612–619.
11. Go E.P., Prenni J.E., Wei J., и др. Desorption/ionization on silicon time-of-flight/time-of-flight mass spectrometry. // *Anal. Chem.* - 2003. - Т. 75. - № 10 . - С. 2504–6.
12. Alimpiev S., Nikiforov S., Karavanskii V., и др. On the mechanism of laser-induced desorption–ionization of organic compounds from etched silicon and carbon surfaces // *J. Chem. Phys.* - 2001. - Т. 115. - № 4 . - С. 1891.
13. Budimir N., Blais J.-C., Fournier F., и др. The use of desorption/ionization on porous silicon mass spectrometry for the detection of negative ions for fatty acids. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* - 2006. - Т. 20. - № 4 . - С. 680–4.
14. Budimir N., Blais J.-C., Fournier F., и др. Desorption/ionization on porous silicon mass spectrometry (DIOS) of model cationized fatty acids. // *J. Mass Spectrom.* - 2007. - Т. 42. - № 1 . - С. 42–8.
15. Northen T.R., Woo H.-K., Northen M.T., и др. High surface area of porous silicon drives desorption of intact molecules. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* - 2007. - Т. 18. - № 11 . - С. 1945–9.

16. Alimpiev S., Grechnikov A., Sunner J., и др. On the role of defects and surface chemistry for surface-assisted laser desorption ionization from silicon. // *J. Chem. Phys.* - 2008. - Т. 128. - № 1 . - С. 014711.
17. Li J., Lipson R.H. Insights into Desorption Ionization on Silicon (DIOS) // *J. Phys. Chem. C.* - 2013. - Т. 117. - № 51 . - С. 27114–27119.
18. Daum K.A., Atkinson D.A., Ewing R.G. The role of oxygen in the formation of TNT product ions in ion mobility spectrometry // *Int. J. Mass Spectrom.* - 2002. - Т. 214 . - С. 257–267.
19. Ewing R.G., Atkinson D.A., Eiceman G.A., и др. A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds // *Talanta.* - 2001. - Т. 54 . - С. 515–529.
20. Martynov I.L., Karavanskii V.A., Kotkovskii G.E., и др. Ion mobility spectrometer with ion source based on laser-irradiated porous silicon // *Tech. Phys. Lett.* - 2011. - Т. 37. - № 1 . - С. 15–18.