

Мартынов Игорь Леонидович

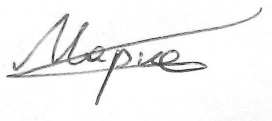
**МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ
НИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ
И НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ
ПРИ УФ-ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

01.04.21 – Лазерная физика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва 2011

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Чистяков Александр Александрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Полуэктов Павел Петрович

кандидат физико-математических наук
Красовский Виталий Иванович

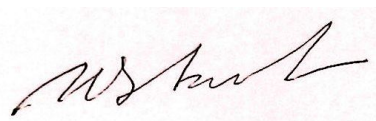
Ведущая организация: Московский физико-технический институт
(государственный университет)

Защита состоится «22» июня 2011 г. в 12 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.130.05 при Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, 31, т. (095) 324-84-98, (095) 323-95-26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан « » _____ 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



И.В. Евсеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований.

Одной из актуальных научных и технических задач в настоящее время является детектирование и анализ малого количества органических соединений, в частности, взрывчатых веществ, среди которых существенную долю занимают нитроароматические соединения.

Все большее применение для решения данной задачи находят методы лазерной ионизации. Современные успехи в области лазерной техники делают возможным использование лазерных источников ионов не только в стационарных, но и в портативных приборах. Так, большой интерес представляет сочетание метода лазерной ионизации и спектрометрии ионной подвижности (СИП), которая позволяет создавать компактные, быстродействующие и высокочувствительные газоанализаторы, работающие при атмосферном давлении и комнатной температуре.

На сегодняшний день уже существуют спектрометры ионной подвижности на основе метода лазерной ионизации, чувствительность которых достигает 10^{-14} - $3 \cdot 10^{-15}$ г/см³ [1]. Вместе с тем, отчетливое понимание механизмов образования положительных и отрицательных ионов нитроароматических соединений при лазерной многоступенчатой ионизации воздушной смеси, необходимое для дальнейшего совершенствования таких приборов, на сегодняшний день отсутствует. В связи с этим представляет интерес проведение детальных исследований в этой области.

Помимо многоступенчатой лазерной ионизации в газовой фазе в настоящее время активно развиваются методы ионизации связанные с лазерным воздействием на поверхность. В частности, метод десорбции/ионизации на пористом кремнии, который применяется в масс-спектрометрии, в том числе в задаче детектирования взрывчатых веществ [2]. Представляет интерес изучение возможности применения подобной технологии и в спектрометрии ионной подвижности. При этом в качестве отдельной задачи

встает изучение механизма образования ионов нитроароматических соединений при лазерном воздействии на пористый кремний.

Цель работы.

Целью диссертационной работы являлось экспериментальное изучение механизмов образования положительных и отрицательных ионов нитроароматических молекул при УФ-лазерном воздействии в газовой фазе и на поверхности пористого кремния в условиях атмосферного давления.

Среди основных задач диссертационной работы можно выделить следующие:

1. Изучение механизмов уширения ионного сгустка в спектрометре ионной подвижности с лазерным источником ионов и создание на его базе экспериментальной установки, обладающей разрешающей способностью по подвижности не хуже 60.
2. Установление механизма образования положительных и отрицательных ионов нитроароматических молекул при УФ-лазерном воздействии в газовой фазе.
3. Разработка ионного источника для спектрометра ионной подвижности на базе УФ-лазерного воздействия на пористый кремний.
4. Изучение механизма образования ионов нитроароматических молекул при лазерном воздействии на пористый кремний в условиях атмосферного давления.

Научная новизна

1. Впервые проведено комплексное изучение механизмов образования положительных и отрицательных ионов нитроароматических молекул под воздействием лазерного излучения УФ-диапазона в различных газовых средах методом спектрометрии ионной подвижности.
2. Детально исследованы процессы уширения ионных сгустков в спектрометре ионной подвижности с лазерным источником ионов.

3. Экспериментально показано, что в условиях атмосферного давления при $q > 10^7$ Вт/см² молекулы нитроароматических соединений эффективно ионизируются лазерным излучением с $\lambda = 266$ нм. Обнаружена существенная фрагментация в процессе их многоступенчатого возбуждения.
4. Экспериментально показано, что в основе механизма образования отрицательных ионов нитроароматических молекул лежат ион-молекулярные реакции, инициированные многоступенчатой ионизацией органических примесей воздуха либо исследуемых молекул.
5. Впервые в спектрометрии ионной подвижности использована методика ионизации, основанная на УФ-лазерном воздействии на пористый кремний, а также разработан источник ионов на этом физическом принципе.

Практическая значимость работы.

1. Созданная в рамках диссертационной работы экспериментальная установка может быть использована для исследования механизма образования ионов широкого класса органических соединений при воздействии на них лазерного излучения УФ-диапазона в условиях атмосферного давления.
2. Результаты исследования факторов, влияющих на разрешающую способность лазерного спектрометра ионной подвижности, могут быть применены при разработке спектрометров высокого разрешения.
3. Результаты изучения механизмов образования ионов нитроароматических соединений при УФ-лазерной ионизации в газовой фазе позволяют определить пути дальнейшего улучшения характеристик лазерных спектрометров ионной подвижности, предназначенных для обнаружения следовых количеств взрывчатых веществ.
4. Предложенный и опробованный в работе ионный источник на основе лазерного воздействия на пористый кремний может быть использован при разработке спектрометров ионной подвижности нового типа, предназначенных для детектирования взрывчатых, наркотических и токсичных веществ.

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1.** Разработана методика и создана экспериментальная установка для исследования механизмов образования ионов нитроароматических соединений при УФ-лазерном воздействии, включающая в себя: продольный спектрометр ионной подвижности, систему очистки и формирования газовых потоков, а также УФ лазерную систему.
- 2.** Экспериментально показано, что основным механизмом уширения ионного сгустка, определяющим разрешающую способность установки, является кулоновское расталкивание. Создан лазерный спектрометр ионной подвижности с разрешением $R=70$.
- 3.** На основе экспериментальных результатов показано, что механизм образования отрицательных ионов нитроароматических молекул основан на комплексе ион-молекулярных реакций с участием свободных электронов, возникающих в результате многоступенчатой ионизации органических примесей воздуха и исследуемых молекул.
- 4.** Впервые предложен ионный источник для спектрометра ионной подвижности на основе УФ-лазерного воздействия на пористый кремний. Показана перспективность использования подобного ионного источника в задаче детектирования нитроароматических соединений.
- 5.** Установлено, что наряду с лазерностимулированной десорбцией/ионизацией существенный вклад в процесс образования отрицательных ионов нитроароматических соединений в случае лазерного воздействия на пористый кремний вносит процесс эмиссии электронов и последующие ион-молекулярные реакции в газовой фазе.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Межведомственной конференции по вопросам обнаружения взрывчатых, наркотических веществ в рамках исполнения Федеральной программы усиления борьбы с преступностью (Академия ФСБ, Москва, 2006 г.-2007 г.); III Международной Конференции-школе «Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии» (Звенигород, 2007 г.); Всероссийской конференции «Аналитика России - 2007» (Туапсе, 2007 г.); V Самарском конкурсе-конференции научных работ студентов и молодых исследователей по оптике и лазерной физике (Самара, 2007 г.); Международной конференции по лазерной физике «Лазерная физика и оптические технологии» (г. Минск, 2008 г.); 6-ой Курчатовской молодежной научной школе (Москва, 2008 г.); III Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 2009 г.); IV Всероссийской конференции-школе «Фундаментальные вопросы масс-спектрометрии и ее аналитические применения» (Звенигород, 2010 г.); Научных сессиях НИЯУ МИФИ (Москва, 2007 г. – 2011 г.).

Вклад автора. Все результаты, представленные в работе, получены автором лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 работ в период с 2007 по 2011 гг. Из них, в реферируемых журналах из перечня ВАК опубликованы 3 работы и получено положительное решение о выдаче одного патента. Список публикаций приведен в конце автореферата. Работа была выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете МИФИ на кафедре физики твердого тела и наносистем.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, основных выводов и списка используемой литературы. Объем диссертации составляет 134 страницы, включая 63 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 137 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 основные принципы многоступенчатой и поверхностной лазерной ионизации, а также спектрометрии ионной подвижности. Отдельное внимание уделено особенностям лазерного многоступенчатого возбуждения и ионизации органических молекул. Приведены современные данные о практическом применении спектрометрии ионной подвижности и использовании в ней методов лазерной ионизации.

Во второй главе описана экспериментальная установка и методика проведения исследований. Представлены данные об основных физических, оптических и фотофизических свойствах исследуемых веществ.

Основными элементами экспериментальной установки являются лазерная система, спектрометр ионной подвижности и система формирования его газовых потоков. Для ионизации исследуемых молекул в работе использовалось излучение 4-ой гармоники YAG: Nd³⁺ лазера ($\lambda_4=266$ нм), который работал в режиме модуляции добротности. Длительность лазерного импульса на $\lambda_4=266$ нм составляла 6 нс, при энергии до 2 мДж. Частота следования лазерных импульсов обычно равнялась 10 Гц.

Схема спектрометра представлена на рис. 1. Ионный источник спектрометра образован двумя металлическими электродами сложной формы (1, 2), которые разделены тонким слоем диэлектрика. Между электродами организованы два взаимно перпендикулярных канала для лазерного излучения и пробозаборного газового потока. Во втором электроде имеется диафрагма для инжекции образовавшихся ионов в дрейфовую область спектрометра. Ионный источник позволяет проводить исследования как многоступенчатой, так и поверхностной лазерной ионизации. Система регистрации спектрометра

Для обеспечения точности измерений во время проведения всех экспериментов контролировались температура, давление, межэлектродное напряжение и значение газовых потоков спектрометра.

Таблица 1. Основные физические свойства исследуемых молекул.

Вещество	ТНТ	ДНТ	ПНТ
Молекулярная масса, г/моль	227,13	182,14	137,13
Температура плавления, °С	81	70	54,5
Давление насыщенных паров при 20 ⁰ С, ррр/ г/см ³ [3]	5/ 5·10 ⁻¹¹	15 / 1,5·10 ⁻¹⁰	3500 / 2·10 ⁻⁸
Потенциал ионизации, эВ	10,59	10,0	9,5
Сродство к электрону, эВ	2,57	1,67	~0,95
Сечение поглощения на λ=266 нм, σ·10 ⁻¹⁷ , см ² [4]	3,3	3,6	2,7

В третьей главе исследована степень влияния различных физических процессов на разрешающую способность экспериментальной установки. На основе полученных результатов сделан вывод о преобладающем механизме уширения ионного сгустка. Оптимизирована величина дрейфового напряжения и длина дрейфового промежутка спектрометра, что позволило увеличить его разрешающую способность до $R=70$.

Одной из важнейших характеристик спектрометра ионной подвижности является разрешающая способность R , которая определяется как отношение времени дрейфа ионов данного сорта t_d к ширине ионного пика на полувысоте Δt , $R = t_d / \Delta t$.

Анализ литературы показал, что подвижность ионов нитроароматических молекул лежит в достаточно узком диапазоне 1,3 – 2 см²/В·с [7], при этом в спектрах могут наблюдаться ионы, подвижность которых отличается не более чем на 1,5-2 % [8]. Следовательно, для их детального рассмотрения необходимо обеспечить разрешающую способность спектрометра не ниже $R=60$.

Разрешающая способность любого спектрометра определяется динамикой уширения ионного сгустка. На данный процесс влияет ряд различных факторов:

диффузия, кулоновское расталкивание, степень однородности электрического поля, наведенный заряд на коллекторе и т.д. Еще одним заметным фактором в случае использования традиционных методов ионизации (β -излучение, коронный разряд и т.д.) является время формирования ионного сгустка. Ионизация с помощью сфокусированных лазерных импульсов наносекундной длительности позволяет автоматически исключить его из рассмотрения.

Для изучения вклада других механизмов в процесс уширения ионного сгустка был проведен ряд модельных экспериментов с использованием паров нафталина и осуществлен численный расчет электрического поля спектрометра с использованием программы FEMM 4.2. Расчет показал, что поле в дрейфовой области спектрометра обладает высокой степенью однородности и не влияет на уширение ионного сгустка. Эксперименты с использованием паров нафталина, в которых изучалась зависимость ширины ионного пика от его амплитуды и величины дрейфового напряжения V_d , показали, что преобладающим механизмом уширения ионного сгустка экспериментальной установки является кулоновское расталкивание ионов (что является отражением высокой начальной плотности заряда). Результаты исследований позволили построить зависимость $R(V_d)$ и определить оптимальное значение V_d .

Проведен расчет кулоновского уширения ионного сгустка в форме равномерно заряженного цилиндра (что соответствует геометрии ионного источника). Данный расчет позволил оценить оптимальную длину дрейфового промежутка L_d , при которой достигается максимальное разрешение спектрометра и отсутствуют ионные потери, связанные с чрезмерным увеличением поперечного размера

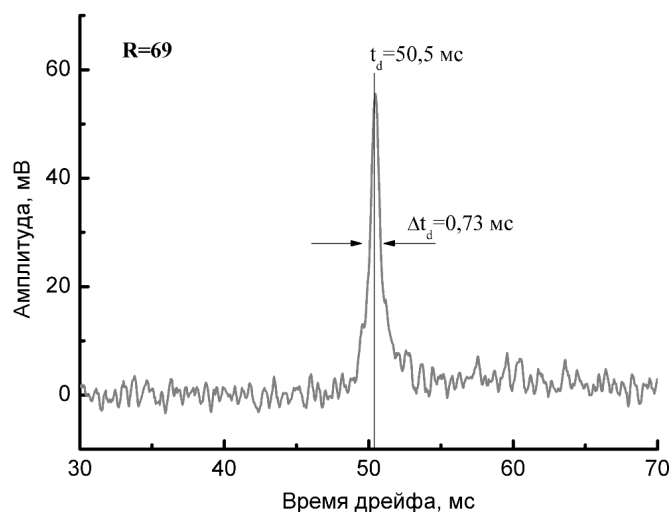


Рис.2. Спектр положительных ионов нафталина при оптимальном значении V_d для $L_d=18,5$ см.

ионного сгустка, в результате чего часть ионов перестает попадать на коллектор. В итоге величина дрейфового промежутка была увеличена с 12,5 до 18,5 см, что позволило добиться разрешающей способности спектрометра $R=70$. На рис. 2 представлен спектр ионов нафталина, полученный при оптимальном значении V_d и $L_d=18,5$ см.

В четвертой главе представлены результаты изучения процесса ионизации нитроароматических молекул при УФ-лазерном воздействии в газовой фазе. Исследования проводились как на воздухе, так и в атмосфере чистого азота в широком диапазоне интенсивности возбуждающего излучения. Отдельное внимание уделено выявлению механизма образования отрицательных ионов исследуемых молекул.

Изучена многоступенчатая ионизация исследуемых молекул под действием лазерного излучения $\lambda=266$ нм. Установлено, что начиная с $q \sim 5 \cdot 10^6$ Вт/см² наблюдается сигнал положительных ионов. С ростом q его амплитуда быстро возрастала. Характерной особенностью наблюдаемых спектров было то, что даже при относительно невысокой интенсивности лазерного излучения $q < 10^7$ Вт/см² в их составе можно было выделить до 4 пиков. С ростом q количество наблюдаемых пиков увеличивалось. Данный факт свидетельствует об интенсивной диссоциации исследуемых молекул в процессе их многоступенчатого возбуждения и ионизации. В качестве примера на рис. 3 представлен спектр многоступенчатой ионизации ПНТ в очищенном воздухе.

Амплитуда наблюдаемых ионных пиков сильно зависела от концентрации паров исследуемых молекул и при фиксированной температуре сильно падала в ряду ПНТ, ДНТ, ТНТ. Структура спектров, полученных в очищенном воздухе и азоте, была идентична. Исследования в лабораторном воздухе не проводились, так как спектр наблюдаемых ионов сильно перекрывался со спектром фоновой ионизации воздуха.

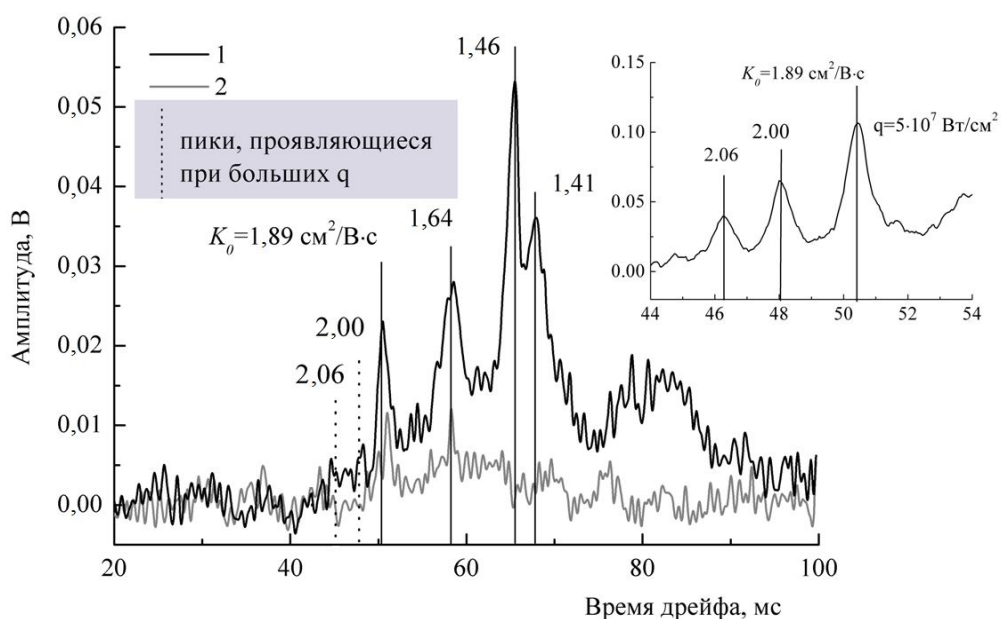


Рис. 3. Спектр положительных ионов ПНТ в очищенном воздухе при $q=5 \cdot 10^6$ Вт/см². Концентрация паров ПНТ ~ 100 ppb. На вставке показан фрагмент спектра при $q=5 \cdot 10^7$ Вт/см².

Предложен вариант идентификации наблюдаемых ионов, основанный на литературных данных о подвижности положительных ионов ДНТ ($K_0=1,64$ см²/В·с) [7], подвижности ионов толуола ($K_0=2,06$ см²/В·с) [9] и данных масс-спектрометрических исследований, которые свидетельствуют, что основные каналы диссоциации нитроароматических соединений связаны с отрывом нейтральных фрагментов NO и NO₂ [6,10,11].

На примере ПНТ была изучена зависимость суммарного выхода положительных ионов от интенсивности лазерного излучения $N_i(q)$. Измерения проводились в диапазоне $q \sim 5 \cdot 10^6 - 1,3 \cdot 10^8$ Вт/см². При $q < 5 \cdot 10^7$ Вт/см² зависимость имела нелинейный характер и могла быть приближена степенной функцией $N_i \sim q^n$. Наилучшее приближение достигалось для $2 < n < 2,5$. При $q > 5 \cdot 10^7$ Вт/см² зависимость $N_i(q)$ переходила в линейную, что свидетельствует о насыщении промежуточных уровней возбуждения. Эффективность многоступенчатой ионизации при $q \sim 10^8$ Вт/см² достигала 20%.

Сопоставление потенциалов ионизации исследуемых молекул и энергии кванта лазерного излучения позволяет утверждать, что процесс их ионизации является трехступенчатым.

Изучен механизм образования отрицательных ионов исследуемых молекул. Установлено, что отрицательные ионы нитроароматических молекул могут быть зарегистрированы уже при $q \sim 1 \cdot 10^6$ Вт/см², что заметно ниже порога наблюдения положительных ионов ($q = 5 \cdot 10^6$ Вт/см²). Вследствие этого исследованиям при $q < 5 \cdot 10^6$ Вт/см² было уделено отдельное внимание.

Обнаружено, что существенное влияние на амплитуду сигнала отрицательных ионов нитроароматических молекул оказывает газовая среда спектрометра. На рис. 4 представлен результат, полученный для ТНТ при $q = 2,5 \cdot 10^6$ Вт/см². Видно, что при ионизации в лабораторном воздухе наблюдается отчетливый сигнал отрицательных ионов ТНТ, в остальных газовых средах сигнал ионов ТНТ отсутствует.

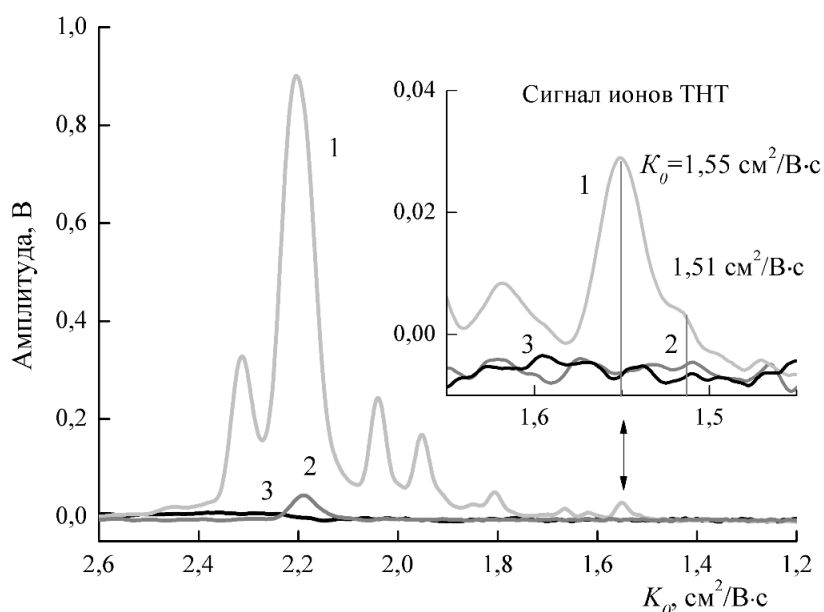


Рис. 4. Спектр отрицательных ионов полученный при добавлении паров ТНТ в лабораторный воздух (1), чистый воздух (2) и азот (3). $q = 2,5 \cdot 10^6$ Вт/см². Концентрация паров ТНТ ~ 150 ppt.

Исходя из этих данных, сделан вывод, что образование отрицательных ионов ТНТ не является результатом прямого лазерного воздействия. Разумно предположить, что механизм их образования основан на многоступенчатой ионизации органических примесей и последующем захвате образовавшихся электронов нейтральными молекулами ТНТ. Это предположение легко объясняет падение амплитуды ионного пика в «чистых» газовых средах.

Выдвинутая гипотеза была подтверждена в ходе контрольных экспериментов, в которых в «чистую» газовую среду спектрометра вместе с парами ТНТ вводились пары нафталина. Нафталин эффективно ионизовался даже при $q \sim 1 \cdot 10^6$ Вт/см², при этом возникали дополнительные электроны, что приводило к росту амплитуды отрицательных ионов ТНТ. В процессе контрольных экспериментов с парами нафталина было также обнаружено, что в азоте и воздухе образуется различный тип ионов ТНТ. В воздухе ионы с $K_0 = 1,55$ см²/В·с, в то время как в азоте ионы с $K_0 = 1,51$ см²/В·с, рис. 5.

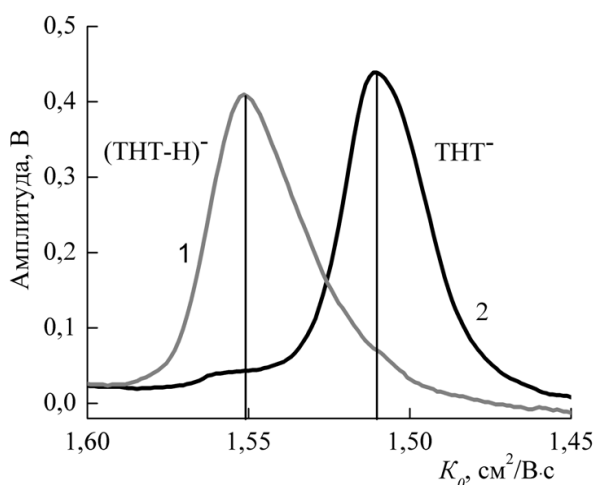


Рис. 5. Спектр отрицательных ионов ТНТ
1 – в воздухе, 2 – в азоте.

Анализ литературы показал, что данный факт известен [8] и объясняется тем, что в азоте захват электрона происходит напрямую с образованием ионов ТНТ⁻. В воздушной среде процесс усложняется из-за наличия большого количества молекул кислорода, которые обладают высоким сродством к электрону. В результате молекулы

ТНТ захватывают электрон не напрямую, а за счет взаимодействия с отрицательными ионами кислорода с образованием ионов (ТНТ-Н)⁻.

При исследовании отрицательных ионов ПНТ и ДНТ были получены аналогичные результаты.

Роль прямого лазерного воздействия на молекулы нитроароматических соединений в процессе образования отрицательных ионов при $q < 5 \cdot 10^6$ Вт/см² проявлялась в их частичной диссоциации. Особенно ярко это было заметно в спектре ионов ПНТ в азоте, в котором наряду с пиком $K_0 = 1,73$ см²/В·с (отвечает молекулярному иону ПНТ⁻ [7]) наблюдался интенсивный пик с высокой подвижностью $K_0 = 2,16$ см²/В·с. Разумно предположить, что это ионы NO⁻ или NO₂⁻.

При увеличении интенсивности лазерного излучения до 10^7 Вт/см² и выше эффективность многоступенчатой ионизации молекул ПНТ, ДНТ и ТНТ возрастает. В результате количество электронов, генерируемых за один лазерный импульс в «чистых» газовых средах (очищенном воздухе и азоте), становится достаточным для эффективного образования отрицательных ионов без добавления паров нафталина.

В пятой главе представлены результаты использования в спектрометрии ионной подвижности источника ионов на основе УФ-лазерного воздействия на пористый кремний. Проведена работа по оптимизации электрического потенциала мишени. Исследован механизм образования ионов ТНТ.

Образцы пористого кремния (ПК) изготавливались в ИОФ РАН с.н.с. В.А. Караванским анодированием стандартного кремния КЭС 0.01 (111) в электролите HF(49%) : этанол 1 : 1 при плотности тока 5–7 мА/см² и длительности 20–30 мин с подсветкой лампой накаливания. Характерный размер пор при этом равнялся 3–15 нм, при значениях пористости ~50%. Толщина пористого слоя составляла около 10 мкм.

Исследования проводились на примере молекул ТНТ в очищенном воздухе и азоте. Процесс ионизации изучался в двух режимах: режиме непрерывной прокачки паров ТНТ через ионный источник спектрометра (при этом возможная сорбция молекул ТНТ на поверхности мишени могла осуществляться в промежутке времени между двумя лазерными импульсами) и в режиме предварительной сорбции молекул ТНТ на поверхности пористого кремния. Сорбция проводилась в закрытой стеклянной кювете в течении 30 мин при температуре 50⁰ С. Установлено, что в обоих режимах сигнал ионов ТНТ наблюдался только в отрицательной моде.

В режиме непрерывной прокачки паров ТНТ через ионный источник было проведено сравнение амплитуды сигнала ионов ТНТ в случае ионизации в газовой фазе и в случае УФ-лазерного воздействия на ПК. Установлено, что в диапазоне q до 10^7 Вт/см² сигнал ионов ТНТ при лазерном воздействии на ПК в несколько раз (до 10 при $q \sim 10^6$ Вт/см²) выше, чем в случае ионизации в газовой

фазе. Полученный результат говорит о перспективности использования в СИП ионных источников на основе лазерного воздействия на ПК.

При изучении механизма образования ионов ТНТ было обнаружено, что он зависит от режима проведения исследований. При непрерывной прокачке паров ТНТ через ионный источник наибольший вклад в процесс образования ионов вносит эмиссия электронов с поверхности ПК и последующие ион-молекулярные реакции в газовой фазе. На это указывает следующие факты. Во-первых, амплитуда сигнала не зависит от частоты следования лазерных импульсов. Во-вторых, сигнал отрицательных ионов ТНТ наблюдался также при воздействии на обычный кремний, который не обладает развитой поверхностью и не проявляет заметных сорбционных свойств. В-третьих, амплитуда сигнал ионов ТНТ зависела от газовой среды спектрометра (что означает, что их образование происходит в газовой фазе за счет ион-молекулярных реакций).

В режиме предварительной сорбции сигнал ионов ТНТ при лазерном воздействии на обычный кремний отсутствовал, а при воздействии на ПК его амплитуда не зависела от газовой среды спектрометра. Кроме того, при переходе из воздуха в азот неизменным оставался и тип наблюдаемых ионов, рис. 6. Совокупность перечисленных фактов позволяет утверждать, что

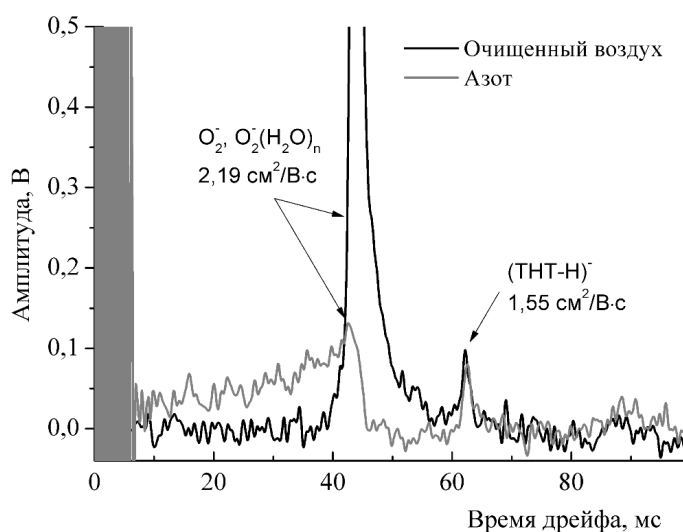


Рис. 6. Спектры, полученные при воздействии лазерного излучения на мишень из ПК в случае предварительной сорбции паров ТНТ; $q=2\cdot 10^6 \text{ Вт}/\text{см}^2$.

в режиме предварительной сорбции паров преобладающим механизмом образования отрицательных ионов ТНТ является лазерностимулированная десорбция/ионизация. Причем образование отрицательных ионов ТНТ происходит непосредственно на поверхности ПК либо в порах.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработана методика для комплексного изучения механизма образования положительных и отрицательных ионов нитроароматических соединений при УФ-лазерном воздействии в газовой фазе и на поверхности в условиях атмосферного давления. Создана экспериментальная установка на основе спектрометра ионной подвижности с лазерным источником ионов.
2. Экспериментально исследованы механизмы уширения ионного пика в спектрометре ионной подвижности с лазерным источником ионов. Показано, что основным механизмом уширения ионного пика, определяющим разрешающую способность установки, является кулоновское расталкивание. Оптимизировано значение дрейфового напряжения и длина дрейфового промежутка спектрометра, что позволило добиться разрешающей способности $R=70$.
3. Установлено, что многоступенчатая ионизация нитроароматических соединений при атмосферном давлении под действием излучения $\lambda=266$ нм наблюдается начиная с $q \geq 5 \cdot 10^6$ Вт/см². При $q \sim 10^8$ Вт/см² эффективность ионизации достигает нескольких десятков процентов. Ионизация происходит по трехступенчатому механизму и сопровождается интенсивной фрагментацией. Спектр образующихся ионов сильно перекрывается с фоновым спектром ионизации лабораторного воздуха.
4. Показано, под действием лазерного излучения $\lambda=266$ нм нитроароматические молекулы эффективно образуют отрицательные ионы. Спектр образующихся ионов не пересекается с подвижностью ионов, составляющих фоновый спектр. При $q < 10^7$ Вт/см² механизм образования отрицательных ионов исследуемых веществ связан с процессом многоступенчатой ионизации органических примесей и последующим захватом образовавшихся электронов. При $q > 10^7$ Вт/см² существенный вклад в генерацию свободных электронов вносит процесс многоступенчатой ионизации исследуемых молекул. В азоте захват электрона происходит напрямую, а в

воздухе – за счет цепочки ион-молекулярных реакций с участием свободных электронов и молекул кислорода.

5. Впервые применительно к спектрометрии ионной подвижности предложен ионный источник на основе лазерного воздействия на пористый кремний. Показана перспективность его использования в задаче детектирования нитроароматических соединений.

6. Установлено, что наряду с лазерностимулированной десорбцией/ионизацией существенный вклад в процесс образования отрицательных ионов нитроароматических соединений в случае лазерного воздействия на пористый кремний вносит процесс эмиссии электронов и последующие ион-молекулярные реакции в газовой фазе.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК. Свидетельства о выдаче патентов.

1. Г.Е. Котковский, И.Л. Мартынов, В.В. Новикова, А.А. Чистяков. Лазерный спектрометр ионной подвижности. Приборы и техника эксперимента, 2009, №2, с. 110-116.

2. А.А. Вебер, Г.Е. Котковский, И.Л. Мартынов, А.А. Чистяков. Образование отрицательных ионов нитроароматических соединений в газах при лазерном УФ-облучении. Химическая физика, 2010, том 29, №8, с. 20-28.

3. 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. ПЖТФ, 2011, том 37, вып. 1, с. 56-63.

4. Цыбин А.С., Чистяков А.А., Мартынов И.Л., Передерий А.Н., Громов Е.В., Козловский К.И. Патент на полезную модель № 67716 (приоритет от 23.07.2007), устройство для получения и анализа ионов аналита.

Печатные работы в трудах научных конференций.

1. Г.Е. Котковский, И.Л. Мартынов, В.В. Новикова, А.А. Чистяков. Универсальный спектрометр ионной подвижности для исследования процессов образования молекулярных ионов. Конференция «Научная сессия МИФИ-2007», Москва 2007 г., сборник трудов, Т. 15, стр. 69-70.
2. Котковский Г.Е., Мартынов И.Л., Новикова В.В., Чистяков А.А. Лазерный спектрометр ионной подвижности для исследования процессов образования молекулярных ионов. III Международная Конференция-школа «Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии», Звенигород, 2007 г., сборник трудов, стр. 70.
3. А.С. Цыбин, А.А. Чистяков, И.Л. Мартынов. Лазерная десорбция/ионизация с твердой поверхности для анализа следовых количеств органических и биоорганических веществ. Известия международной академии наук высшей школы, 2007, №2 (40), стр. 100-122.
4. И.Л. Мартынов. Лазерный спектрометр ионной подвижности. V Самарский конкурс-конференция научных работ студентов и молодых исследователей по оптике и лазерной физике, Самара 2007 г., сборник конкурсных докладов, стр. 7 - 14.
5. Мартынов И.Л., Цыбин А.С., Чистяков А.А. Метод лазерно-стимулированной поверхностной десорбции и ионизации в спектрометрии ионной подвижности. Конференция «Научная сессия МИФИ-2008», сборник трудов, Т.2. стр. 199-201.
6. Г.Е. Котковский, И.Л. Мартынов, А.В. Тугаенко. А.В. Сычев, А.С. Цыбин, А.А. Чистяков. Использование лазерностимулированной поверхностной десорбции и ионизации в спектрометрии ионной подвижности. VII Международная научная конференция «Лазерная физика и оптические технологии», Минск 2008 г., сборник трудов, том II, стр. 243-247.
7. Захарченко К.В., Караванский В.А., Котковский Г.Е., Кузищин Ю.А., Мартынов И.Л., Чистяков А.А. Кинетика люминесценции нанопористого

кремния под действием УФ и видимого лазерного излучения Конференция «Научная сессия МИФИ - 2009», сборник трудов, Т. 4, стр. 144-147.

8. А.А. Вебер, Г.Е. Котковский, И.Л. Мартынов, А.А. Чистяков. Механизм ионизации нитроароматических соединений под действием лазерного излучения в спектрометрии ионной подвижности. III Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы», Москва 2009 г., сборник тезисов докладов стр. 137.

9. Караванский В.А., Котковский Г.Е., Кузицин Ю.А., Мартынов И.Л., Цыбин А.С., Чистяков А.А. Спектрометр ионной подвижности на основе поверхностной лазерной ионизации. Конференция «Научная сессия НИЯУ МИФИ – 2010», сборник трудов, том III, стр. 96-99.

10. И.Л. Мартынов, В.А. Караванский, Г.Е. Котковский, Ю.А. Кузицин, А.А. Чистяков. Спектрометр ионной подвижности с ионным источником на основе лазерного воздействия на пористый кремний. IV Всероссийская конференция-школа «Фундаментальные вопросы масс-спектрометрии и ее аналитические применения», Звенигород 2010 г., сборник тезисов, стр. 35-36.

Цитируемая литература.

1. Г. Е. Котковский, А. В. Сычев, А. В. Тугаенко, А. А. Чистяков. Лазерный спектрометр приращения ионной подвижности. Приборы и техника эксперимента. 2011 г., 2, стр. 119-125.

2. S. S. Alimpiev, S.M. Nikiforov, A.A. Grechnikov, J.A. Sanner. Novel technique for ultra sensitive detection of organic compounds. Proceedings of the NATO Advanced Reserch Worksop on Vapour and trace detection of explosives for anti-terrorism purposes, Moscow 2003, pp. 101-112.

3. Charles Lenchitz, Rodolf W. Velicky. Vapor Pressure and Heat of Sublimation of Three Nitrotoluenes. J. Chem. Eng. Data. 1970, Vol. 15, 3, pp. 401-403.

4. W. A. Schroedeh, Philip E. Wilcox, Kenneth N. Trueblood, Albert O. Dekker. Ultraviolet and Visible Absorption Spectra in Ethyl Alcohol. *Anal. Chem.* 1951, Vol. 23, 12, pp. 1740-1747.
5. Химия Нитро- и Нитрозогрупп под редакцией Фойера, Г.. Москва : Мир, 1972. Т. 1.
6. A.N. Artukhovich, Yu.A. Bykovsky, A.A. Chistyakov, M.M. Potapov. Superrapid intersystem crossing in time-selective laser chemistry of nitroaromatic crystals. *Laser Physics.* 1992, Vol. 2, (3), pp. 372-382.
7. R.G. Ewing, D.A. Atkinson, G.A. Eiceman, G.J. Ewing. A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds. *Talanta.* 2001, Vol. 54, pp. 515-529.
8. Keith A. Daum, David A. Atkinson, Robert G. Ewing. The role of oxygen in the formation of TNT product ions in ion mobility spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry.* 2002, Vol. 214, pp. 257-267.
9. Shumate C, St Louis RH, Hill HH Jr. Table of reduced mobility values from ambient pressure ion mobility spectrometry. *J. Chromatogr.* 1986, Vol. 12, 373(2), pp. 141-73.
10. Jianzhong Zhu, David Lustig, Irit Sofer, and David M. Lubman. Selective Laser-Induced Resonant Two-Photon Ionization and Fragmentation of Substituted Nitrobenzenes at Atmospheric Pressure. *Anal. Chem.* 1990, Vol. 62, pp. 2225-2232.
11. Ming-Fu Lin, Yuan T. Lee, Chi-Kung Ni, Shucheng Xu, M.C. Lin. Photodissociation dynamics of nitrobenzene and o-nitrotoluene. *The journal of chemical physics.* 2007, Vol. 126, pp. 064310-1 - 064310-10.