Univerzita Komenského v Bratislave

Fakulta matematiky, fyziky a informatiky

Matúš Sámel

Autoreferát dizertačnej práce

Vývoj a diagnostika elektrónového dela, štúdium elektrónových a iónových procesov iniciovaných elektrónovým delom pri atmosférickom tlaku

na získanie akademického titulu philosophiae doctor

v odbore doktorandského štúdia:

Fyzika plazmy

Miesto a dátum:
Bratislava, 26.8.2020

(**2. strana autoreferátu**)

Dizertačná práca bola vypracovaná
v dennej forme doktorandského štúdia

na katedre experimentálnej fyziky

Predkladateľ: RNDr. Matúš Sámel
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky
Mlynská dolina F2
842 48 Bratislava

Školiteľ: Prof. Dr. Štefan Matejčík, DrSc.

1125 Fyzika plazmy

Predseda odborovej komisie:
Prof. Dr. Štefan Matejčík, DrSc.
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky UK,
Mlynská dolina F2, 842 48 Bratislava

1 Úvod

Elektrónové delá (EG[1]) v dnešnej dobe čoraz viacej nahrádzajú štandardne používané rádioaktívne zdroje voľných elektrónov, ale aj atmosférické výboje, ktoré ionizujú skúmanú látku pri atmosférickom tlaku pre analytické účely. Hlavnou nevýhodou rádioaktívnych β-žiaričov pred EG je nevyhnutnosť špeciálnych povolení, obzvlášť v aplikáciách používaných vo verejnej sfére. Medzi ďalšie výhody EG patrí napríklad vypínateľnosť produkcie vysoko-energetických elektrónov a nastaviteľnosť ich kinetickej energie. Na druhú stranu nevýhodami EG sú potreba elektrického napájania, vákuovej komory, separátora vákua a vyššieho tlaku a vývoj technológií formujúcich elektrónový zväzok.

V prácach [Baether 2010, Gunzer 2010 I, Gunzer 2010 II, Cochems 2014] prezentujú autori EG vyvinuté za účelom ionizácie vzoriek pri atmosférickom i nižšom tlaku pre iónovú pohyblivostnú či hmotnostnú spektrometriu. Pričom v práci budeme klásť väčší dôraz na prvú spomenutú iónovú pohyblivostnú spektrometriu (IMS[2]), ktorá sa vyznačuje predovšetkým excelentnou citlivosťou detekcie plynov, rýchlosťou merania a vyhodnocovania spektier a schopnosťou rozlíšenia izomérov v spektrách. Vďaka týmto vlastnostiam sa IMS vo svete bežne používa na detekciu výbušnín, drog, farmaceutických látok, ale aj v množstve aplikácií v potravinárskom a výrobnom priemysle.

EG sa taktiež používajú na excitáciu vzoriek obvykle pri vyšších tlakoch za účelom optickej analýzy elektrónom indukovanej fluorescencie (EIF) [Dandl 2012, Dandl 2014]. EIF sa štandardne používa na štúdium elektrónových stavov molekúl, pozorovaním žiarenia produkovaného molekulami alebo ich fragmentami, po zrážke s elektrónom s dostatočnou energiou na excitáciu molekuly. Elektróny zrážajúce sa s molekulami excitujú elektrónové, vibračné a rotačné stavy týchto molekúl. V prípade vyššieho tlaku elektróny nemajú presne definovanú energiu, čo spôsobuje sprievodné procesy, ktoré môže byť okrem spomínanej fragmentácie aj ionizácia molekúl, sťažujúca analýzu spektier. Hlavnou výhodou excitácie molekúl elektrónmi pred fotónmi je možnosť študovania aj opticky zakázaných excitovaných stavov a následných radiačných prechodov z týchto do nižších hladín [Orszagh 2012].

Okrem aplikácie EG vo vyššie spomenutých analytických metódach ponúka takýto zdroj voľných elektrónov s kinetickými energiami v ráde jednotiek keV možnosť potenciálneho uplatnenia v širokom spektre ďalších oblastí. Medzi tieto oblasti patrí napríklad možné využiť EG jednak na pumpovanie laserov opäť na báze EIF [Skrobol 2009, Ulrich 2009], ale taktiež na sterilizáciu nástrojov [Zolotukhin 2015, Ghomi 2005] a potravín [Hayashi 1998], povrchovú úpravu materiálov [Pukhova 2017], či štúdium vplyvu produkovaného žiarenia na živé organizmy [Ghomi 2005, Zermeno 1969].

Hlavným cieľom dizertačnej práce bolo jednak navrhnúť a zostrojiť EG pracujúce pri atmosférickom tlaku a charakterizovať jeho vlastnosti, ale predovšetkým ho uplatniť ako ionizačný a excitačný zdroj v IMS a EIF. Obe analytické metódy majú navyše na oddelení experimentálnej fyziky Fakulty matematiky, fyziky a informatiky Univerzity Komenského dlhoročnú históriu.

---

[1] Electron Gun

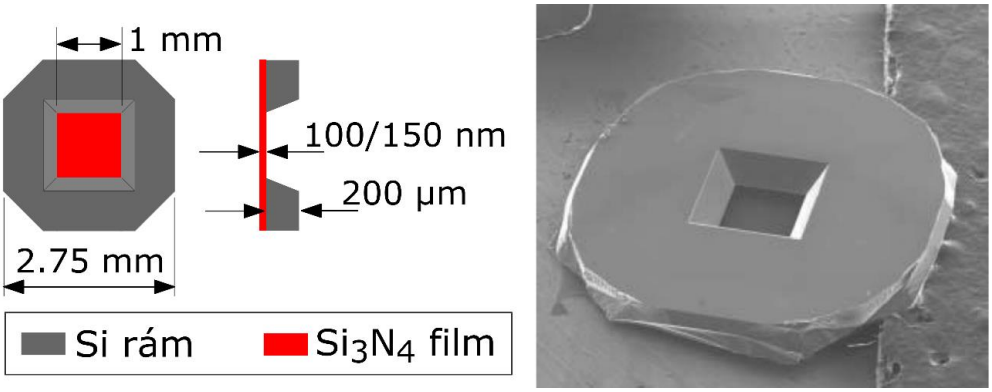
[2] Ion Mobility Spectrometry

2 Experiment

2.1 Stručný opis zostrojeného elektrónového dela

Koncept nami vyvinutého EG bol založený na koncepte EG prezentovaných v prácach [Baether 2010, Gunzer 2010 I, Gunzer 2010 II Cochems 2012, Cochems 2014], kde ako separátor vákua a atmosféry autori použili keramické Si_3N_4 okienka s hrúbkou iba 300 nm. Použitím takto tenkého okienka dokážu elektróny s dostatočnou kinetickou energiou v ráde jednotiek až desiatok keV prechádzať cez objem okienka z vákua do atmosféry. Dôvod, pre ktorý autori zvolili práve tento materiál spočíva v jeho mechanických vlastnostiach. Si_3N_4 sa vyznačuje vysokou pevnosťou, odolnosťou voči tepelným šokom či oxidácii, ale aj nízkou tepelnou rozťažnosťou a vysokým bodom topenia až 2660 - 2770 K. Na druhú stranu limitujúce vlastnosti materiálu sú nízka tepelná a elektrická vodivosť.

Na rozdiel od nemeckých autorov sme sa rozhodli využiť podobné Si_3N_4 s ešte menšími hrúbkami iba 100 alebo 150 nm a priečnymi rozmermi 1×1 mm, pričom sme zistili, že okienka oboch hrúbok dokážu spoľahlivo udržať atmosférický pretlak. Toto tvrdenie potvrdzujú aj merania uskutočnené pri atmosférickom tlaku opísané v kapitolách 2.2 a 2.3.



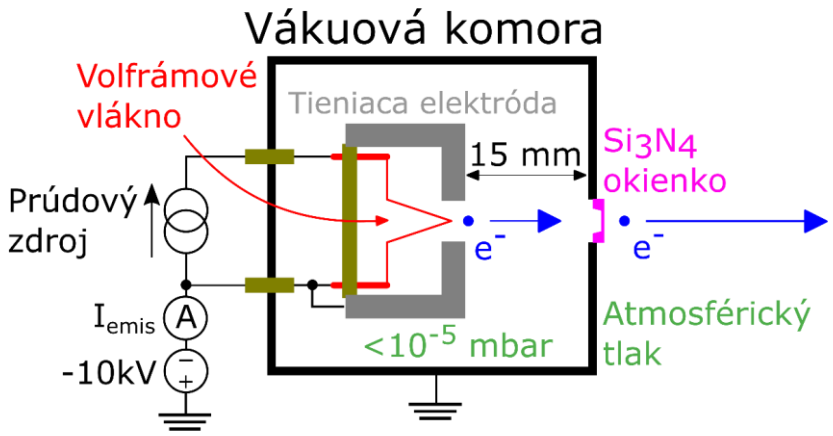
Obrázok 1: Vľavo: Nákres pri pohľade z vrchu a nákres prierezu nami použitých Si_3N_4 okienok s rozmermi a materiálovým zložením. Vpravo: SEM snímok takéhoto keramického okienka.[3]

Obrázok 1 zobrazuje nákres pri pohľade zvrchu a nákres prierezu nami použitých Si_3N_4 okienok s rozmermi a materiálovým zložením a SEM snímok takéhoto keramického okienka. Detailný opis procesu výroby takýchto keramických okienok môžeme nájsť napríklad v práci [Wieser 1997]. Doplňme, že použité okienka sme si sami nevyrábali, ale boli zakúpené.

Vnútorná štruktúra zostrojeného EG je principiálne veľmi jednoduchá (viď. obrázok 2). Elektróny sú termicky emitované zo žeraveného volfrámového vlákna vo vákuu s počiatočnou kinetickou energiou E_0 na úrovni jednotiek eV. Volfrámové vlákno je sdfsfobklopené tieniacou elektródou s otvorom na rovnakom elektrickom potenciály, ktorej úlohou je formovať elektrónový zväzok, obmedziť elektrónový emisný prúd za účelom zníženia rizika poškodenia Si_3N_4 okienka a zabrániť vzniku povrchového náboja na izolačných častiach vo vákuovej komore. Tlak vo vnútri EG bol štandardne udržiavaný v intervale 10^{-5} - 10^{-6} mbar, kedy je stredná voľná dráha elektrónov rádovo väčšia ako vzdialenosť medzi žeraveným

[3] http://www.2spi.com/catalog/categories/GRIDS-MEMBRANE-WINDOW.jpg ku dňu 23.2.2017

vláknom a keramickým okienkom. Keramické Si_3N_4 okienko je vákuovo nalepené z atmosférickej strany ku stredu elektródy, kde je vyvŕtaný malý otvor umožňujúci prechod elektrónom. Táto, tzv. urýchľujúca elektróda, zároveň plní účel centrovacieho krúžku v štandarde ISO-KF-40, umožňujúceho pripojenie EG ku inému vákuovému systému. Pripojením záporného pólu vysokonapäťového zdroja ku volfrámovému vláknu, uzemnením kladného pólu zdroja ako aj urýchľovacej elektródy, vznikne vo vnútri EG elektrické pole. To spôsobí usmernenie a urýchlenie emitovaných elektrónov z vlákna smerom ku urýchľovacej elektróde. Ak má dopadajúci elektrón dostatočne vysokú energiu, môže s určitou pravdepodobnosťou prejsť cez materiál okienka na atmosférickú stranu, kde následne inicializuje rôzne ionizačné a excitačné reakcie s časticami okolitého plynu.



Obrázok 2: Schematický nákres zostrojeného elektrónového dela, jeho vnútorných časti a elektrického zapojenia.

2.2 Meranie iónových pohyblivostných spektier

Meranie iónových pohyblivostí skúmaných látok sme uskutočnili pomocou experimentálnej aparatúry EG-IMS[4], ktorej schematický nákres je zobrazený na obrázku 3. Blokovo sa táto aparatúra skladá z EG slúžiaceho ako ionizačný zdroj (naľavo od Si_3N_4 okienka) a iónového pohyblivostného spektrometra (napravo od Si_3N_4 okienka).

Použitý lineárny IMS spektrometer, vyvinutý na fakulte matematiky, fyziky a informatiky, z elektronického hľadiska pozostáva zo série kovových krúžkov, vzájomne mechanicky aj elektricky oddelených teflónovými krúžkami. Vysokonapäťový zdroj VN je pripojený ku koncovej elektróde EG s nalepeným Si_3N_4 okienkom, ktorá zároveň predstavuje začiatok reakčnej zóny IMS. Pomocou napäťového deliča, skladajúceho sa zo série odporov rozumných veľkostí (každý rádovo jednotky MΩ) pripojených ku jednotlivým kovovým krúžkom, vzniká vo vnútri IMS lineárne elektrické pole urýchľujúce vyprodukované ióny z reakčnej zóny cez driftovú zónu (DZ) až na detektor IMS.

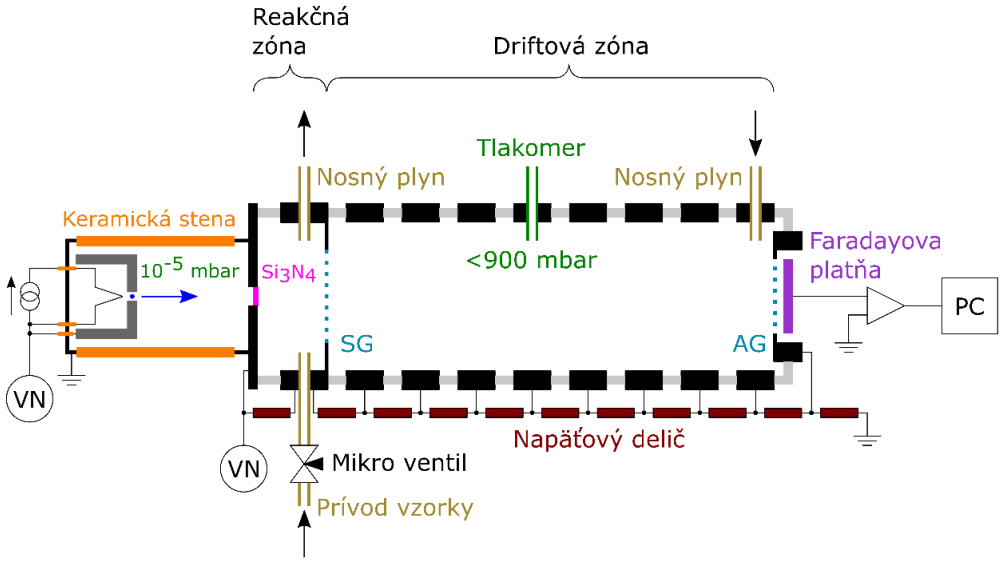
V reakčnej zóne vznikajú tzv. *reakčné ióny* nosného plynu v blízkosti EG vplyvom zrážok častíc nosného plynu s prenesenými elektrónmi, ktorých kinetická energia je daná rozdielom napätí medzi VN zdrojmi pripojenými ku volfrámovému vláknu a elektróde s Si_3N_4

[4] Electron Gun - Ion Mobility Spectrometer

okienkom. Pomocou skrutkového mikroventilu a predradeného presného prietokomeru navyše dokážeme regulovať prietok skúmanej vzorky (na úrovni jednotiek cm^3/min) do reakčnej zóny, kde dochádza ku jej ionizácii. Pulzovanie iónov z reakčnej zóny je zabezpečené pomocou vzorkovacej mriežky (SG[5]), ktorá vpúšťa ióny do DZ v krátkych časových intervalov. Pri otvorení SG sú vytvorené ióny urýchľované a separované v konštantnom lineárnom elektrickom poli pozdĺž DZ smerom ku Faradayovej platni s predradenou tieniacou mriežkou (AG[6]). Elektrický náboj dopadajúci na Faradayovu platňu indukuje elektrický prúd, ktorý je zosilnený a údaje sú digitalizované a softvérovo spracované pripojeným počítačom. Štandardné podmienky udržiavané počas všetkých meraní s EG-IMS sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1: Prevádzkové nastavenia počas meraní EG-IMS

Driftový plyn	vzduch
Prietok čerpacieho systému	900 cm^3/min
Prietok vzorky do IMS	15 cm^3/min
Doba otvorenia SG	80 µs
Frekvencia otvárania SG	50 Hz
Tlak v IMS	600 - 900 mbar
Teplota plynu	336 - 351 K
Dĺžka driftovej zóny	10,97 cm
Napätie (Intenzita elektrického poľa) v DZ v kladnom móde	+7,5 kV (684 V/cm)
Napätie (Intenzita elektrického poľa) v DZ v zápornom móde	–5,5 kV (501 V/cm)



Obrázok 3: Schematický nákres iónového pohyblivostného spektrometra využívajúceho zostrojené EG ako ionizačný zdroj pri mierne subatmosférickom tlaku.

[5] Shutter Grid

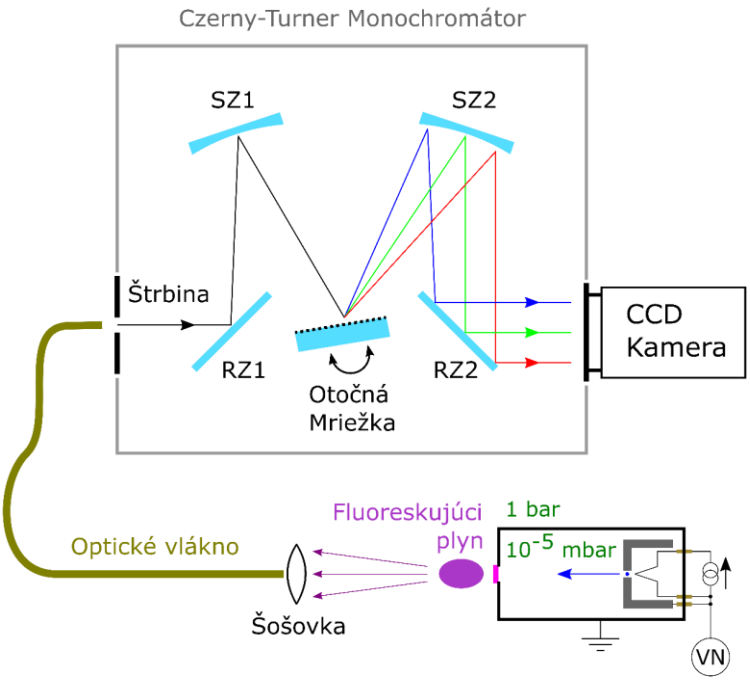
[6] Aperture Grid

2.3 Spektroskopické meranie elektrónom indukovanej fluorescencie

Spektroskopické meranie elektrónom indukovanej fluorescencie (EIF), zobrazené na obrázku 4, pozostáva blokovo z troch častí: EG, monochromátora a CCD kamery. EG generujúce keV elektróny pri atmosférickom tlaku je možné použiť aj na produkciu elektromagnetického žiarenia vplyvom excitácie častíc skúmaného plynu pri zrážkach s generovanými elektrónmi. Nakoľko hĺbka prieniku keV elektrónu pri atmosférickom tlaku je iba niekoľko milimetrov [Cochems 2012], tak aj objem fluoreskujúceho plynu má porovnateľné rozmery. Z tohto dôvodu sme pri meraní použili optické vlákno so šošovkou na jednom konci, ktorá bola zaostrená na tento fluoreskujúci objem, za účelom získania čo najväčšej intenzity žiarenia. Optické vlákno priviedlo svetelný signál na druhý koniec umiestnený v tesnej blízkosti od vstupnej štrbiny monochromátora.

Použitý monochromátor Jobin-Yvon H25 typu Czerny-Turner má pomerne jednoduchú vnútornú štruktúru skladajúcu sa zo 6 komponentov: vstupnej štrbiny, 2 rovinných zrkadiel (RZ), 2 sférických zrkadiel (SZ) a otočnej optickej mriežky. Vlnová dĺžka svetelného signálu dopadajúceho na stred CCD kamery je nastavená s presnosťou 0,1 nm pomocou mikrometrickej skrutky, ktorá určuje otočenie optickej mriežky okolo vertikálnej osi. Svetelný zväzok privedený optickým vláknom prechádza cez vstupnú štrbinu a odráža sa od RZ1 na SZ1, ktoré kolimuje jednotlivé lúče zväzku na otočnú mriežku. Na povrchu difrakčnej mriežky dochádza ku difrakcii a odrazu svetla na SZ2 sústreďujúce optické lúče podľa vlnových dĺžok na rôzne miesta CCD kamery po odraze od RZ2.

Použitá CCD kamera značky ALPHALAS model CCD-S3600-D-UV pri danom nastavení monochromátora dokáže súčasne merať interval vlnových dĺžok so šírkou viac ako 100 nm. Spektrálny rozsah CCD kamery je v intervale vlnových dĺžok 200-1100 nm.



Obrázok 4: Schematický nákres spektroskopickej aparatúry na merania elektrónom indukovanej fluorescencie s použitím EG ako zdroja elektrónov pri atmosférickom tlaku.

3 Výsledky

3.1 Charakterizácia elektrónového dela pracujúceho pri atmosférickom tlaku

V článku [Samel 2019] prezentujeme výsledky experimentálnej štúdie zameranej na charakterizáciu zostrojeného EG navrhnutého predovšetkým pre ionizáciu plynu pri atmosférickom tlaku. EG generuje elektróny s nastaviteľnou kinetickou energiou v ráde jednotiek keV a môže slúžiť ako náhrada za rádioaktívne β-žiariče v aplikáciách, kde je vyžadovaná ionizácia vzorky pri atmosférickom tlaku. Medzi takéto aplikácie patria napríklad iónová pohyblivostná spektrometria alebo hmotnostná spektrometria. V práci sme testovali použitie Si_3N_4 okienok s hrúbkami 100 a 150 nm a priečnym rozmerom 1 × 1 mm, ktoré slúžili ako separátor vákua a atmosféry. Článok obsahuje výsledky meraní absolútneho elektrónového prúdu a rozdeľovacích funkcií energie elektrónov po prechode cez skúmané keramické okienka pri rôznych počiatočných energiách elektrónov. Zároveň sme sa pokúsili vylepšiť elektrónové prenosové charakteristiky zostrojeného EG pomocou modifikácií okienok, na ktorých povrch sme naniesli tenké vrstvy zlata (v intervale 2,5 až 10 nm). Z výsledkov vyplynulo, že najvýraznejšie vylepšenie charakteristík v ráde jednotiek % sme dosiahli pri 2,5 nm hrubej vrstve zlata. Na záver sme študovali funkčnosť EG vo vzduchu pri atmosférickom tlaku, kedy EG vybavené testovanými okienkami dokázalo vyprodukovať iónové prúdy v intervale od 2,5 po 4 μA pri počiatočnej kinetickej energii elektrónov 10 keV. Zároveň sme určili spodné hranice energie elektrónov, pri ktorých začne dochádzať ku prechodu elektrónov cez použité okienka. V kladnej aj zápornej polarite sú tieto hodnoty podobné a rovné 2,6 a 3,4 keV pre 100 a 150 nm okienko.

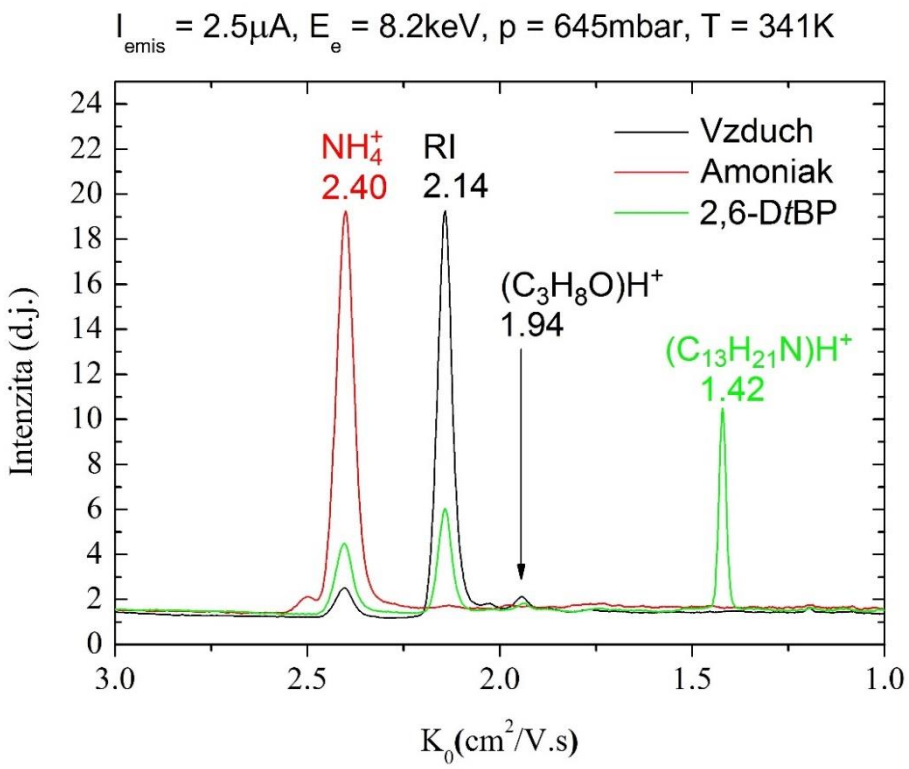
3.2 Merania iónových pohyblivostných spektier

Cieľom tejto časti je prezentovať funkčnosť zostrojeného EG ako iónového zdroja pre IMS. Kapitoly 3.2.1 a 3.2.2 obsahujú IMS spektrá iónov vytvorené zostaveným EG-IMS spektrometrom v kladnej a zápornej polarite, ako aj ich porovnanie so spektrami štandardne používaného CD-IMS[7] spektrometra, v ktorom sú ióny generované v oboch polaritách korónovým výbojom. Použité EG bolo počas všetkých meraní iónových pohyblivostí vybavené 150 nm hrubým Si_3N_4 okienkom s priečnymi rozmermi 1×1 mm.

3.2.1 Pohyblivostné spektrá kladných iónov

Formovanie klastrov v kladnej polarite IMS pri použití atmosférických ionizačných zdrojov je všeobecne známy poznatok. Za týchto podmienok voľné elektróny generované ionizačným zdrojom spôsobujú kaskádu chemických reakcií vedúcich k formovaniu kladných reakčných iónov (RI). Kladné RI štandardne predstavujú protonizované vodné klastre, ktoré následne ionizujú neutrálnu skúmanú látku. Navyše, v závislosti od koncentrácie skúmanej látky môže okrem vzniku protonizovaného monoméru tejto látky dôjsť aj ku formovaniu jej diméru viazaného protónom. Z tohto dôvodu ionizácia jednej látky môže viesť typicky ku pozorovaniu až dvoch píkov v pohyblivostnom spektre. [Gunzer 2014]

[7] Corona Discharge - Ion Mobility Spectrometer



Obrázok 5: IMS spektrá vzduchu (čierna) a zmesí vzduch-amoniak (červená) a vzduch-2,6-DtBP (zelená) namerané pomocou EG-IMS. Závislosť intenzity iónov od redukovanej pohyblivosti.

Obrázok 5 zobrazuje prvé pohyblivostné spektrá, ktoré sme získali meraním 2,6-di-*tert*-butyl-pyridínu (2,6-D*t*BP) vo vzduchu, ktorý sa v IMS štandardne používa ako kalibračný plyn. 2,6-D*t*BP má funkčný chemický vzorec $((CH_3)_3C)_2C_5H_3N$ a v pohyblivostnom spektre ho pozorujeme iba ako protonizovaný monomér (2,6-D*t*BP)H^+, nakoľko pri teplote 341 K je pravdepodobnosť výskytu protonizovaného diméru (2,6-D*t*BP)$_2H^+$ zanedbateľne nízka. Protonizovaný monomér (2,6-D*t*BP)H^+ je ako kalibračný plyn používaný kvôli dobre známej stabilnej redukovanej pohyblivosti 1,42 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ v širokom intervale teplôt, koncentrácií vodných pár a intenzít elektrického poľa [Eiceman 2003]. Dĺžku driftovej zóny sme určili rovnú 10,97 cm a túto hodnotu sme používali pre všetky merania s EG-IMS.

Ďalšie v poradí bolo meranie kladného pohyblivostného spektra samotného vzduchu znázornené čiernou krivkou na obrázku 5, ktorým sme chceli určiť iónovú pohyblivosť RI. Pík RI predstavuje hydratovaný hydroxóniový kation $H_3O^+(H_2O)_n$, kde $n \geq 0$. Vo všeobecnosti platí, že stupeň hydratácie *n*, vyjadrujúci počet iónom naviazaných molekúl vody, klesá s rastúcou teplotou plynu a klesajúcou vlhkosťou vo vnútri spektrometra. Na presne určenie *n* sa v praxi používajú tandemové IMS-MS[8] spektrometre, ktoré merajú súčasne IMS aj hmotnostné spektrá. Avšak v našom prípade sme takúto aparatúru k dispozícii nemali, preto sa uspokojíme aj s takýmto neurčitým výsledkom a naviazané molekuly vody nebudeme kvôli jednoduchosti ďalej uvádzať. Redukovaná iónová pohyblivosť RI za daných

[8] Ion Mobility Spectrometer – Mass Spectrometer

experimentálnych podmienkach bola 2.14 $cm^2V^{-1}s^{-1}$, čo pomerne presne korešponduje s hodnotou 2,09 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ dosiahnutou v práci [Michalczuk 2019], ktorá bola uskutočnená v rovnakom laboratóriu na tandemovom IMS-MS spektrometri s použitím korónového výboja ako ionizačného zdroja. Doplňme, že všetky relevantné prevádzkové parametre sú veľmi podobné s tými našimi (E_{DT} = 665,5 V/cm, p = 700 mbar, T = 345 K).

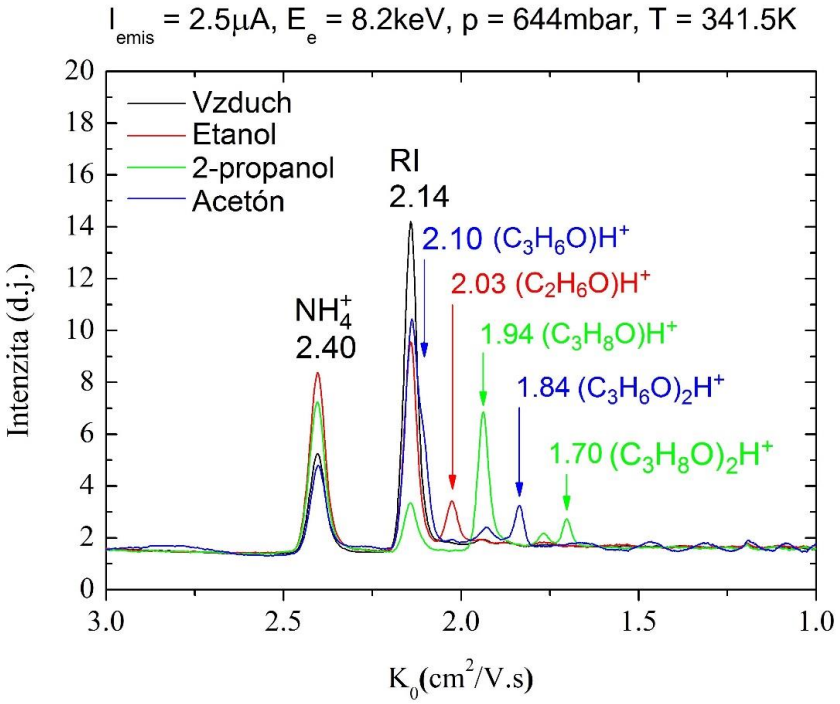
Avšak v tomto spektre pozorujeme okrem RI ešte ďalšie dva neznáme píky. Sústreďme sa najskôr na intenzívnejší z dvojice s K_0 = 2,40 $cm^2V^{-1}s^{-1}$, ktorého pozorovanie by mohla vysvetliť prítomnosť amoniaku v IMS. V prípade, že je v reakčnej zóne prítomný amoniak (NH_3), dochádza ku jeho protonizácii, čím vznikne kladný ión NH_4^+, ktorého koncentrácia sa rapídne zvyšuje na úkor RI [Valadbeigi 2019]. NH_4^+ má vyššiu K_0 oproti RI kvôli nižšej hmotnosti a do spektrometra sa môže dostať v malých množstvách napríklad z ľudského potu z okolitého vzduchu, ktorý nie je počas meraní pred vstupom do spektrometra nijak čistený. Uskutočnené meranie so zmesou vzduch-amoniak zobrazené červenou farbou na obrázku 5, v ktorom pozorujeme jediný pík s totožným K_0 potvrdzuje pôvod tohto píku.

Najnižší z pozorovaných píkov na obrázku 5 s K_0 = 1,94 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ odpovedá iónom Izopropylalkoholu (2-propanol) s funkčným chemickým vzorcom $CH_3CHOHCH_3$. 2-propanol podobne ako amoniak nepredstavuje produkt chemickej reakcie prebiehajúcej v IMS, ale opäť len nečistotu pochádzajúcu zo vzruchu, nakoľko sa v laboratóriu často používa na odmasťovanie a čistenie komponentov, čím sa uvoľňuje do okolia. Pôvod tohto píku sme overili odmeraním IMS spektra zmesi vzduch-2-propanol a získali pík s rovnakou redukovanou pohyblivosťou. Toto meranie spolu s ďalšími spektrami je zobrazené na obrázku 6. Z literatúry [Han 2009, Han 2007] vieme, že pozorované alkoholy ako 2-propanol a etanol, ale aj iné tvoria v IMS spektrách protonizovaný monomér aj dimér, t. zn. ióny MH^+ a M_2H^+, kde M predstavuje molekulu alkoholu. V takom prípade pozorované píky pri meraní vzduch-2-propanol predstavujú protonizovaný monomér $(C_3H_8O)H^+$ a dimér $(C_3H_8O)_2H^+$ s redukovanými pohyblivosťami 1,94 a 1,70 $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Doplňme, že v oboch článkoch sú výsledné redukované pohyblivosti pozorovaných píkov, ale aj procesy ionizácie prebiehajúce v IMS veľmi podobné pri použití korónového výboja alebo β-žiariča ^{63}Ni, ktorého vlastnosti sú porovnateľné s nami použitím EG.

V prípade merania vzduchu s prímesou etanolu s chemickým vzorcom (C_2H_5OH), zobrazeného červenou farbou na obrázku 6, však v pohyblivostnom spektre pozorujeme iba protonizovaný monomér $(C_2H_6O)H^+$ s K_0 = 2.03 $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Dôvod, pre ktorý nepozorujeme protonizovaný dimér, bude s najväčšou pravdepodobnosťou nízka koncentrácia primiešavaného etanolu v reakčnej zóne. V práci [Han 2007] autori pozorovali dimér etanolu až pri koncentrácii etanolu vyššej ako 0,5 μg/L, ktorú sme v našom prípade s najväčšou pravdepodobnosťou nedosiahli. Neprekročeniu koncentrácie nasvedčuje aj pomer intenzít píkov RI a monoméru etanolu, ktorý by musel byť rovný približne 1 pre objavenie diméru $(C_2H_6O)_2H^+$ v spektre s K_0 v intervale približne 1,85 – 1,90 $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Ďalším z dôležitých rozdielov je, že v našom prípade nepoužívame plyn z tlakovej fľaše s vysokou čistotou a preto je v IMS prítomný aj amoniak, ktorý sa môže zúčastňovať reakcie.

Poslednou zo skúmaných zlúčenín je acetón s funkčným chemickým vzorcom CH_3COCH_3, ktorý sa vyznačuje vysokým tlakom nasýtených pár a vysokou protónovou

afinitou, preto ho je možné pozorovať v IMS spektrách aj pri veľmi nízkej koncentrácii. V kladnej polarite IMS je acetón zvyčajne pozorovaný ako protonizovaný monomér a dimér, t. zn. $(C_3H_6O)H^+$ a $(C_3H_6O)_2H^+$ [Vautz 2010]. Autori v tejto práci zvolili ako zdroj ionizácie β-žiarič ^{63}Ni, ktorého vlastnosti sú porovnateľné s nami použitím EG. Zaujímavosťou pri meraní acetónu je prekryv píku RI a monoméru $(C_3H_6O)H^+$ s $K_0 = 2.10\ cm^2V^{-1}s^{-1}$, ktorý na obrázku 6 pozorujeme iba ako rozšírenie pravého ramena píku RI. Okrem monoméru je v spektre viditeľný aj protonizovaný dimér acetónu $(C_3H_6O)_2H^+$ s $K_0 = 1{,}84\ cm^2V^{-1}s^{-1}$.



Obrázok 6: Kladné iónové pohyblivostné spektrá vzduchu (čierna) a zmesí vzduch-etanol (červená), vzduch-2-propanol (zelená) a vzduch-acetón (modrá) namerané pomocou EG-IMS.

Na overenie vhodnosti zostrojeného EG ako ionizačného zdroja v IMS sme sa rozhodli uskutočniť rovnaké merania pri podobných podmienkach pomocou rovnakého IMS spektrometra s použitím korónového výboja na ionizáciu vzorky namiesto EG (ďalej len CD-IMS). CD-IMS spektrometria má na Katedre experimentálnej fyziky FMFI pomerne dlhú históriu, počas ktorej bolo publikovaných množstvom článkov v popredných vedeckých časopisoch [Sabo 2010, Lichvanova 2014, Michalczuk 2019], preto sme si ju zvolili ako vhodnú referenciu v takomto procese overovania. Detailný nákres CD-IMS aparatúry môžeme nájsť napr. v práci [Lichvanova 2014]. Prevádzkové parametre nastavené počas všetkých meraní s CD-IMS sú vypísané v tabuľke 2.

Tabuľka 2: Prevádzkové nastavenia počas meraní CD-IMS v kladnej polarite

Tlak v IMS	631 mbar
Teplota plynu	351 K
Dĺžka driftovej zóny	11.93 cm
Napätie (Intenzita elektrického poľa) v DZ	+7,5 kV (629 V/cm)

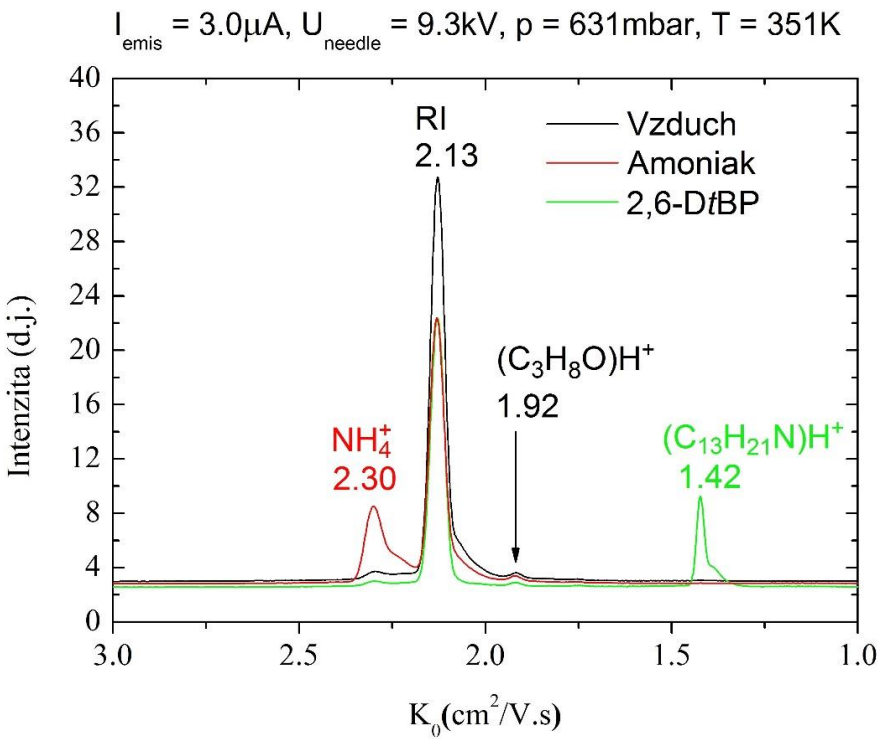
Obrázok 7 zachytáva tri kladné iónové pohyblivostné spektrá vzduchu a zmesí vzduch-amoniak a vzduch-2,6-D*t*BP ionizované korónovým výbojom. Prevádzkové parametre charakteristické pre tieto merania sú zobrazené nad grafom. Emisný prúd produkovaný korónovým výbojom v reakčnej zóne spektrometra bol počas celého experimentu viac ako 10-krát vyšší ako pri EG, čoho dôsledkom je približne dvojnásobný nárast intenzity pozorovaných píkov v spektrách. Podobne ako v prípade EG-IMS sme najskôr vykonali kalibračné merania použitím 2,6-D*t*BP s $K_0 = 1{,}42\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ pri známej teplote a tlaku, čím sme určili dĺžku driftovej zóny L = 11.93 cm. Predĺženie driftovej zóny má za následok drobný pokles intenzity elektrického poľa na hodnotu 629 V/cm.

V ďalšom kroku sme určili redukovanú pohyblivosť RI, ktorú opätovne predstavujú hydroxóniový katión H_3O^+. Výsledná pohyblivosť $K_0 = 2{,}13\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ sa líši iba o jedno stotinu od hodnoty určenej v predošlých meraniach. Podobne so stratou dvoch stotín je na tom aj pík odpovedajúci protonizovaného monoméru 2-propanolu $(C_3H_8O)H^+$, kedy $K_0 = 1{,}92\ cm^2V^{-1}s^{-1}$. 2-propanol opäť predstavuje len nečistotu pochádzajúcu z okolitého vzduchu a detailnejšie sa mu budeme venovať až s opisom ďalších spektier na obrázku 8.

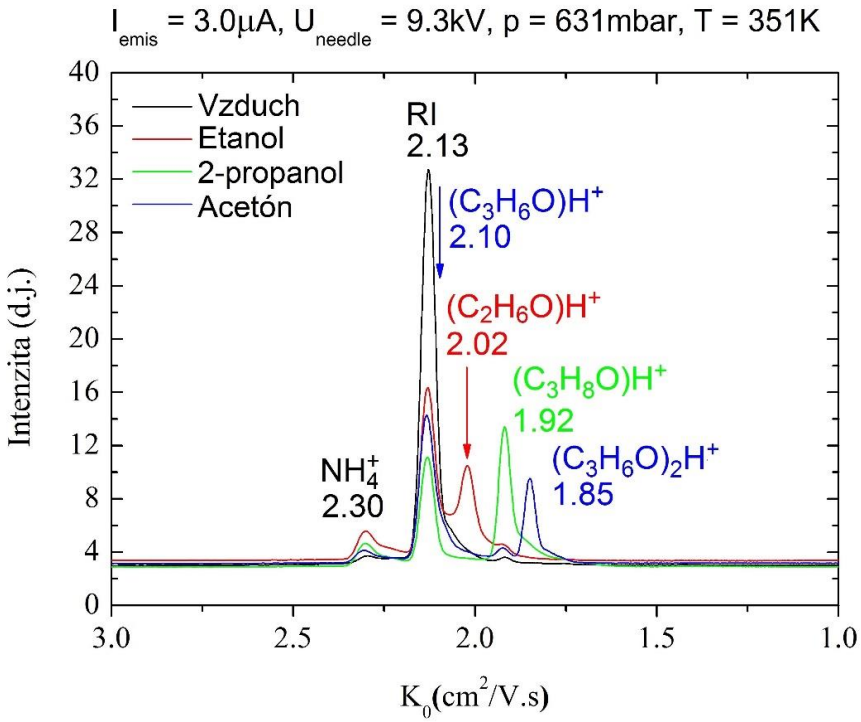
Výrazný posun píku pri výmene ionizačného zdroja s veľkosťou až $0{,}1\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ pozorujeme pri amoniaku. Pík s $K_0 = 2{,}30\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ v spektre, opätovne odpovedá protonizovanému monoméru NH_4^+, čo sme opäť overili primiešaním amoniaku do vzduchu, kedy došlo k výraznému nárastu intenzity tohto píku na úkor RI. Pozorovaná zlúčenina aj v tomto prípade predstavuje iba nečistotu vo vzduchu. Markantný posun píku sa nám s istotou určiť nepodarilo, nakoľko by sme potrebovali merania pohyblivostí spojiť napríklad s hmotnostnými meraniami, avšak pravdepodobne by pozorované ióny NH_4^+ mohli mať vyšší stupeň hydratácie vplyvom zvýšenej vlhkosti v spektrometri. Zvýšenú vlhkosť v spektrometri potvrdzovala aj zmena farby zeolitov slúžiacich ako lapače pár v čerpacom systéme.

Na obrázku 8 sú vyobrazené zvyšné štyri pohyblivostné spektrá vytvorené meraním vzduchu a zmesí vzduch-etanol, vzduch-2-propanol a vzduch-acetón, presne ako v prípade EG-IMS (viď. obrázok 5). Meranie zmesi vzduch-acetón je úplne totožné s predošlým meraním, ako aj pri zmesi vzduch-etanol s výnimkou polohy píku $(C_2H_6O)H^+$, ktorého K_0 je o stotinu nižšia. Posun polohy píku $(C_3H_8O)H^+$ o $0{,}02\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ rovnakým smerom pozorujeme aj pri poslednej zmesi vzduch-2-propanol, s výsledným $K_0 = 1{,}92\ cm^2V^{-1}s^{-1}$. Doplňme, že zo zatiaľ neznámych príčin v spektrách na obrázku 8 nepozorujeme aj protonizovaný dimér 2-propanolu.

Na záver urobme krátke porovnanie spektier nameraných použitím EG-IMS a CD-IMS. Napriek tomu, že ide o prvé namerané spektrá EG-IMS, ich kvalita je porovnateľná s už vyladeným CD-IMS. Oba spektrá ionizovaného vzduchu sú prakticky totožné, čo sa pozorovaných píkov a ich polôh týka, s výnimkou amoniaku, ktorý vykazuje o $0{,}1\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ nižšiu pohyblivosť. Príčinu tohto posunu pripisujeme zvýšenej vlhkosti v CD-IMS. V prípade spektier zobrazujúcich sériu meraní zmesí vzduch-etanol, vzduch-2-propanol a vzduch-acetón je výrazným rozdielom medzi spektrami iba neprítomnosť protonizovaného diméru 2-propanolu pri použití CD-IMS. Polohy zvyšných píkov sa opätovne pomerne presne zhodujú, vďaka čomu môžeme z doterajších výsledkov považovať zostrojené EG za vhodný ionizačný zdroj v IMS.



Obrázok 7: Kladné iónové pohyblivostné spektrá vzduchu (čierna) a zmesí vzduch-amoniak (červená) a vzduch-2,6-DtBP (zelená) namerané pomocou CD-IMS.

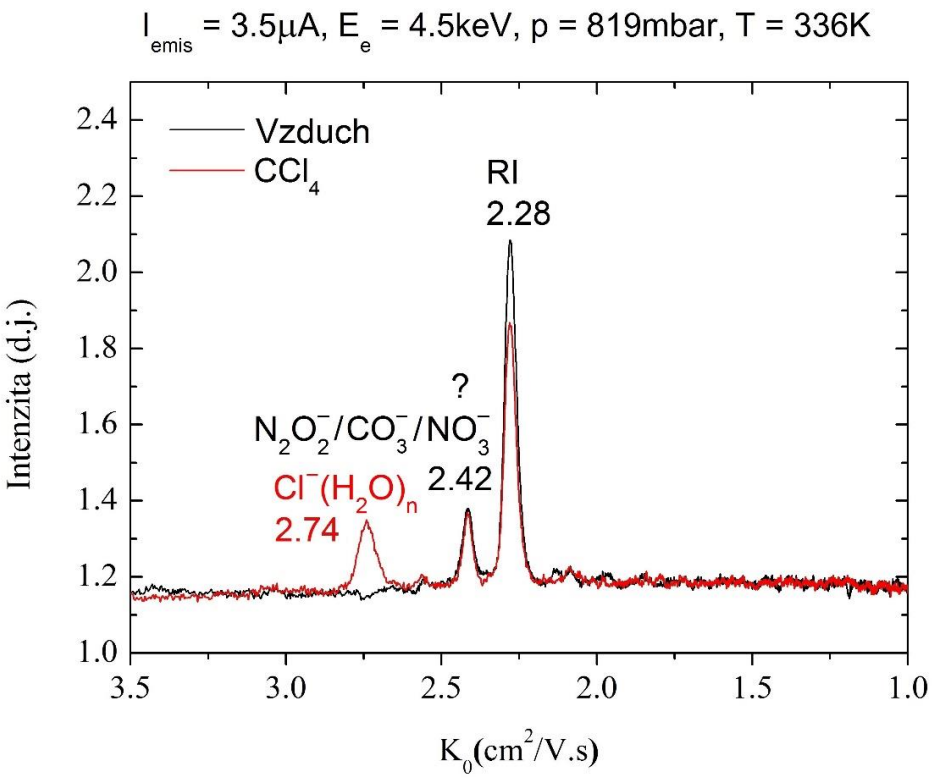


Obrázok 8: Kladné iónové pohyblivostné spektrá vzduchu (čierna) a zmesí vzduch-etanol (červená), vzduch-2-propanol (zelená) a vzduch-acetón (modrá) namerané pomocou CD-IMS.

3.2.2 Záporné iónové pohyblivostné spektrá

V zápornej polarite IMS vznikajú analyzované ióny procesom elektrónového prenosu alebo elektrónového záchytu. Formovanie klastroch $MX^-(H_2O)_n$ a $M_2X^-(H_2O)_n$, kde M predstavuje skúmanú elektronegatívnu molekulu a X^- záporný ión, je podobne ako v kladnej polarite IMS možné, akurát menej pravdepodobné. Pričom stabilizácia sformovaných klastrov tentokrát nie je dosiahnutá pomocou protónov, ale pomocou väčších záporných iónov ako napr. O_2^- alebo Cl^-, ak sú prítomné [Gunzer 2014, Eiceman 1989].

Na obrázku 9 sú zobrazené dve záporné pohyblivostné spektrá vzduchu (čierna) a zmesi vzduch-CCl_4 (červená) namerané pomocou EG-IMS. Pri meraní samotného vzduchu v spektre pozorujeme podobne ako v prípade kladného spektra dva prominentné píky. Vyšší z nich označený RI s $K_0 = 2{,}28\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ predstavuje typicky za týchto podmienok záporný ión $O_2^-(H_2O)_n$. Identitu píku potvrdzuje aj práca [Gunzer 2014], kde autori použili na ionizáciu skúmaných látok v suchom vzduchu podobné EG s $E_e = 7$ keV pred prechodom cez 300 nm Si_3N_4 okienkom (elektróny v reakčnej zóne IMS boli podobné tým emitovaným β-žiaričom ^3T). Meranie samotného suchého vzduchu v zápornej polarite IMS odhalili, že záporné RI sú $O_2^-(H_2O)_n$ s mierne nižším $K_0 = 2{,}20\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ pri T = 340 K a E ≈ 200V/cm. Ešte lepší súhlas sme dosiahli s prácou [Sabo 2013] pochádzajúcou z nášho laboratória, kde bol pomocou korónového výboju ionizovaný syntetický vzduch. Analýza plynu IMS-MS spektrometrom preukázala, že najdominantnejší pík RI s $K_0 = 2{,}27\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ odpovedal práve iónom $O_2^-(H_2O)_n$, kde n = 0,1,2.



Obrázok 9: Záporné iónové pohyblivostné spektrá vzduchu (čierna) a zmesí vzduch-CCl_4 (červená) namerané pomocou EG-IMS.

Druhý pozorovaný pík s $K_0 = 2{,}42\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ je však za daných podmienok bez hmotnostného spektra zložité identifikovať. Z literatúry sa naskytuje množstvo zlúčenín, ktorých prítomnosť v spektre sa mení v závislosti od aktuálneho zloženia vzduchu. Konkrétnejšie, v závislosti od obsahu stopových množstiev látok ako napr. H_2O, CO_2, O_3 alebo NO_x [Sabo 2010, Sabo 2013, Stano 2008]. Podľa našich odhadov by mohlo ísť o ióny $N_2O_2^-$, CO_3^- alebo NO_3^- ktoré majú porovnateľné redukované iónové pohyblivosti a vyznačujú sa vysokými elektrónovými afinitami (3,35 eV [Sabo 2010], >3,34 eV[9] a 3,94 eV [Sabo 2010]), vďaka ktorým sa aj po pridaní CCl_4 do vzduchu ich intenzita vôbec nezmenila. Avšak nakoľko nepoznáme presné zloženie vzduchu a nemáme k dispozícii merania použitím tandemového IMS-MS spektrometra, uspokojíme sa s takýmto výsledkom.

Druhé pohyblivostné spektrum (červená) na obrázku 9, ktoré vzniklo ionizáciou vzduchu s prímesou tetrachlórmetánu CCl_4, obsahuje oproti spektru samotnému vzduchu jeden pík navyše s $K_0 = 2{,}74\ cm^2V^{-1}s^{-1}$. Ďalšou zaujímavosťou je očividný nárast tohto píku na úkor RI, kým intenzita píku s $K_0 = 2{,}42\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ ostáva nezmenená. Autori práce [Budzynska 2019] uskutočnili podobný experiment zameraný na štúdium CCl_4 vo vzduchu pomocou IMS, pričom ako ionizačný zdroj použili rádioaktívny β-žiarič ^{63}Ni. Zistili, že použitím vzduchu ako nosného plynu dochádza vo všeobecnosti k ionizácii analyzovanej molekuly s obsahom chlóru pomocou hydratovaných iónov kyslíka $O_2^-(H_2O)_n$ podľa nasledujúcej rovnice. Tento proces sa nazýva disociatívny elektrónový prenos:

$$MCl + O_2^-(H_2O)_n \rightarrow M + Cl^- + (H_2O)_n + O_2$$

Identita píku s $K_0 = 2{,}74\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ teda s najväčšou pravdepodobnosťou odpovedá voľným iónom $Cl^-(H_2O)_n$, kde $n = 0{,}1$, ktoré môžu vznikať v zápornej polarite IMS, ako to pozorovali aj iní autori [Gonzalez-Mendez 2017, Eiceman 1989, Lawrence 1988], pričom ich redukované pohyblivosti sú typicky vyššie v porovnaní s RI, čo taktiež súhlasí s nameranými dátami.

Podobne ako v prípade kladných spektier, aj v zápornej polarite IMS sme uskutočnili merania pohyblivostných spektier rovnakých zlúčenín (t. j. vzduchu a zmesi vzduch-CCl_4) ionizovaných pomocou CD-IMS. Účel bol opätovne overiť vhodnosť EG ako ionizačného zdroja v IMS a porovnať namerané výsledky so štandardne používaným zdrojom, ktorým je korónový výboj. Prevádzkové parametre týchto dvoch meraní sú zobrazené v tabuľke 3.

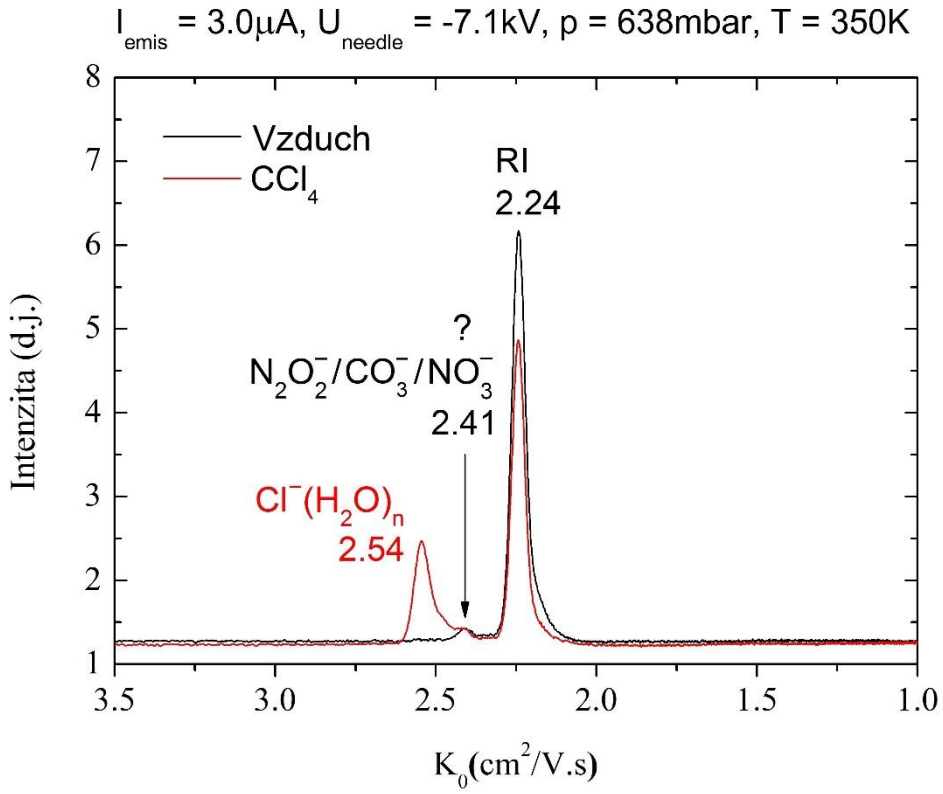
Tabuľka 3: Prevádzkové nastavenia počas meraní CD-IMS v zápornej polarite

Tlak v IMS	638 mbar
Teplota plynu	350 K
Dĺžka driftovej zóny	11.93 cm
Napätie (Intenzita elektrického poľa) v DZ	–5,5 kV (–461 V/cm)

Obrázok 10 obsahuje výsledné iónové pohyblivostné spektrá pre vzduch (čierna) a vzduch s prímesou CCl_4 (červená). Poznamenajme, že pri použití korónového výboja je intenzita detekovaného signálu aj pri nižších elektrických poliach omnoho vyššia

[9] NIST Chemistry WebBook, SRD 69, https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=B159&Mask=20 ku dňu 30.5.2020

so zanedbateľným šumom v porovnaní s predošlými meraniami s EG-IMS. Dôvodom je neprítomnosť konštrukčnej limitácie korónovej výbojky v konfigurácii hrot-rovina, ktorá už pri daných nastaveniach dokázala vyprodukovať emisný prúd 3 μA, ktorého značná časť preniká do reakčnej zóny IMS (na rozdiel od ~175 nA v prípade EG-IMS).



Obrázok 10: Záporné iónové pohyblivostné spektrá vzduchu (čierna) a zmesí vzduch-CCl_4 (červená) namerané pomocou CD-IMS.

Pohyblivostné spektrá samotného vzduchu pri použití oboch ionizačných zdrojov sa aj v zápornej polarite veľmi podobajú. Pri použití korónového výboja rovnako pozorujeme dva píky s K_0 rovnými 2.24 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ a 2,41 $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Predpokladáme, že identita významovo dôležitejšieho píku RI, ktorý sa zúčastňuje aj ďalších reakcií, bola opäť $O_2^-(H_2O)_n$, kde n = 0,1,2, ako tomu bolo v práci [Sabo 2013]. Hypotéza, že sa druhý z píkov s K_0 = 2,41 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ nezúčastňuje ďalších reakcií, vyplýva z jeho stabilného tvaru, intenzity aj polohy pri oboch uskutočnených meraniach s CD-IMS. Pokles K_0 píku RI o 0,04 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ je najskôr spôsobený zvýšenou vlhkosťou v aparatúre podobne ako v kladnej polarite CD-IMS, ktorú naznačovala zmena farby zeolitov v čerpacom systéme slúžiacich ako lapače vodných pár. Zvýšená vlhkosť sa následne môže prejaviť na zvýšení hydratácie pozorovaných iónov, čo spôsobuje nárast ich hmotností, ale aj zrážkového prierezu a pokles K_0. To by vysvetľovalo aj najvýraznejší rozdiel medzi spektrami, ktorým je tretí pík s K_0 = 2,54 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ pozorovaný pri meraní zmesi vzduch-CCl_4. Pohyblivosť tohto píku sa oproti predošlému meraniu (viď. obrázok 9) znížila až o 0,2 $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Avšak predpoklad, že pokles K_0 spôsobuje zvýšená vlhkosť potvrdzuje aj práca [Gonzalez-Mendez 2017], v ktorej autori študovali záporné ión-molekulové procesy pentachlóretánu C_2HCl_5 v suchom aj vlhkom vzduchu pomocou IMS a IMS-MS s ^{63}Ni ionizačným zdrojom. V oboch prípadoch obsahovali

pohyblivostné spektrá pík $Cl^-(H_2O)_n$, kde $n = 0,1$, akurát vo vlhkom vzduchu spôsobila zvýšená hydratácia (nárast počtu iónov $Cl^-(H_2O)$) výrazný pokles pohyblivosti píku až o 0,3 $cm^2V^{-1}s^{-1}$.

Zostrojené EG použité ako ionizačný zdroj v IMS sa podľa pozorovaní javí ako vhodný kandidát predovšetkým pri meraniach v kladnej polarite IMS. Prezentované výsledky sú porovnateľné s bežne používaným korónovým výbojom, ktorý sa na Katedre experimentálne fyziky FMFI UK používa už viac ako desaťročie. Avšak, niektoré nedostatky, z ktorých asi najvýznamnejší je nízka intenzita píkov v IMS spektrách v zápornej polarite, si stále vyžadujú našu pozornosť. Zatiaľ jediné naskytujúce sa riešenie tohto problému je prestavba EG na vyššie napätia (min. 15 kV), ktorá by však nebola technicky náročná.

3.3 Spektroskopické merania elektrónom indukovanej fluorescencie

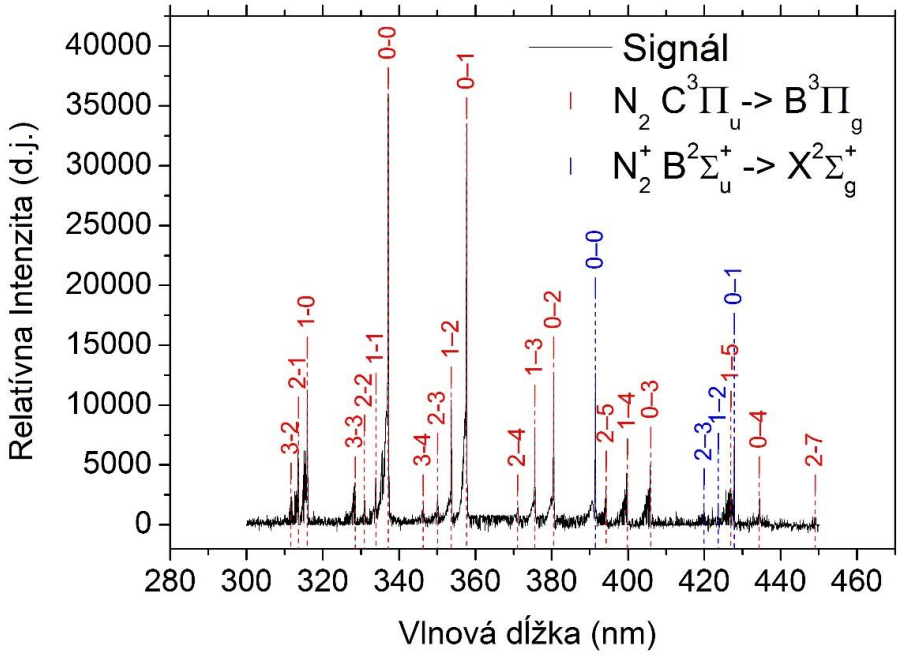
Cieľom tohto experimentu bolo predovšetkým otestovať použiteľnosť zostrojeného EG za účelom excitácie skúmaného plynu pre štúdium elektrónmi indukovanej fluorescencie, ako aj overiť použiteľnosť EG za atmosférických podmienok. Za skúmaný plyn sme si vybrali vzduch z dvoch dôvodov. Prvým z nich sú minimálne finančné a časové nároky na experiment a prestavby, nakoľko v prípade štúdia čistého plynu by sme museli vytvoriť hermeticky uzavretú komoru, ku ktorej by muselo byť hermeticky pripojené EG aj optické vlákno (resp. šošovka) a napustiť ju skúmaným plynom. Druhým dôvodom bolo, že vzduch obsahuje až ~80 % N_2, ktorého spektrum je veľmi dobre preskúmané a teda vhodné na testovacie účely. Doplňme, že hodnoty energie elektrónov a elektrónového prúdu pred prechodom cez použité 150 nm okienko boli počas meraní 8,5 keV a 15 μA. Hodnoty týchto veličín po prechode cez okienko sú podľa článku [2009] Fig. 5 a 8 rovné ~6,4 keV a 1,5 μA.

Pri meraniach spektier pri atmosférickom tlaku mal excitovaný objem plynu všetky tri rozmery rovné rádovo jednotky mm. Skúmaný rozsah vlnových dĺžok, na ktorý sme sa sústredili bol 300 až 450 nm, pretože sa v ňom nachádzajú najintenzívnejšie čiary pozorovaných prechodov. Tento rozsah bol nameraný ako viacero ~100 nm úsekov s dostatočným prekryvom, podľa ktorých boli následne tieto úseky manuálne pospájané. Doba integrovania signálu každého úseku bola 15 s, pričom výsledné spektrum predstavuje priemer troch takýchto meraní. Celé spektrum bolo najskôr kalibrované na presné vlnové dĺžky pomocou vlastného poloautomatického skriptu na základe používateľom priradených známych molekulárnych čiar z knihy [Pearse 1950]. V druhom kroku sme vykonali kalibráciu spektrálnej citlivosti použitej CCD kamery.

Na obrázku 11 je zobrazené výsledné elektrónom indukované optické emisné spektrum vzduchu pri atmosférickom tlaku, namerané pomocou aparatúry opísanej v kapitole 2.3. V rozsahu vlnových dĺžok 300 až 450 nm pozorujeme dva emisné prechody. Prvý z nich je druhý pozitívny systém dusíka označený červenou farbou, odpovedajúci prechodu N_2 $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$, ktorý je typicky najdominantnejším prechodom aj pre výboje vo vzduchu. Najvýraznejší pás čiar v spektre odpovedá prechodom medzi rovnakými vibračnými hladinami rôznych elektrónových stavov $C^3\Pi_u(\nu' = n) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu = n)$. To znamená napr. prechodu z vibračnej hladiny $\nu' = 0$ do $\nu = 0$ (označenie 0-0), ale vidíme aj $\nu' = 1 \rightarrow \nu = 1$, $\nu' = 2 \rightarrow \nu = 2$ a $\nu' = 3 \rightarrow \nu = 3$. Najvýraznejšia čiara 0-0 má vlnovú dĺžku 337,13 nm.

V spektre taktiež pozorujeme aj menej intenzívne pásy tohto systému $C^3\Pi_u(\nu' = n + 1) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu = n)$, $C^3\Pi_u(\nu' = n) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu = n + 1)$, $C^3\Pi_u(\nu' = n) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu = n + 2)$ a $C^3\Pi_u(\nu' = n) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu = n + 3)$.

Druhý z viditeľných emisných prechodov patrí prvému negatívnemu systému dusíka $N_2^+ B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$, ktorého čiary sú zaznačené modrou farbou. Pretože čiary tohto systému majú výrazne nižšiu intenzitu, s istotou sme dokázali identifikovať iba samotnú čiaru 0-0 s vlnovou dĺžkou 391,44 nm v najvýraznejšom páse $B^2\Sigma_u^*(\nu' = n) \rightarrow X^2\Sigma_g^*(\nu = n)$ a trojicu čiar 0-1, 1-2 a 2-3 s vlnovými dĺžkami 427,81, 423,65 a 419,91 nm v páse $B^2\Sigma_u^+(\nu' = n) \rightarrow X^2\Sigma_g^+(\nu = n + 1)$.



Obrázok 11: Elektrónom indukované optické emisné spektrum vzduchu.

3.4 Krokový Michelsonov Fourier-transform spektrometer pre optickú emisnú spektrometriu v UV a viditeľnej spektrálnej oblasti

V článku [Durian 2020] prezentujeme návrh, konštrukciu a prvé spektrá krokového Michelsonovho Fourier-transform spektrometra pre optickú emisnú spektroskopiu v UV a viditeľnej spektrálnej oblasti, ktorý zostrojil kolega Michal Ďurian. Mechanizmus pohybu zrkadiel je založený na lineárnom piezo-posúvači s dlhou dráhou pohybu a so vstavanou spätnou väzbou polohy posúvača. Krokové skenovanie navyše umožňuje integráciu detekovaného signálu, vďaka čomu je zariadenie vhodné na meranie zdrojov žiarenia s nízkou intenzitou. Spektrometer sa skladá z dvoch spriahnutých Michelsonových interferometrov, pričom jeden z nich slúži na spektrometriu skúmanej vzorky a druhý poskytuje referenciu polohy pre krokový mechanizmus zrkadiel na základe interferenčných prúžkov stabilizovanej 635 nm laserovej diódy. Využitím interpolácie interferogramu lasera a presnosti posúvača, dokáže krokový mechanizmus vykonávať 79 nm kroky, ktoré kladú Nyquistovu vlnovú dĺžku rovnú ~320 nm. Funkčnosť spektrometra bola testovaná na meraniach spektier HgAr

fluorescenčnej lampy a elektrónom indukovanej fluorescencie vzduchu pri atmosférickom tlaku. Najväčšie dosiahnuté experimentálne spektrálne rozlíšenie bolo ~4000, pri meraní s 1 mm celkovou dráhou zrkadiel a najväčší dosiahnutý bezšumový dynamický rozsah bol 10^3. Výsledky testovacích meraní ukázali, že zostrojený spektrometer je vhodný na meranie zdrojov žiarenia so strednou až nízkou intenzitou, medzi ktoré patria napríklad výboje malých rozmerov v plynoch alebo spektroskopické merania astronomickým teleskopov.

Náš podiel pri tomto výskume spočíval opäť v meraní fluorescencie indukovanej elektrónmi produkovanými zostrojeným EG pri atmosférickom tlaku, pričom dôraz bol kladený predovšetkým na dlhodobú stabilitu produkovaného žiarenia. Merania potvrdili, že EG môže byť využité aj v aplikáciách, pre ktoré je nevyhnutná stabilita produkovaného signálu až po dobu rádovo jednotiek hodín.

4 Záver

V práci sme sa zamerali na charakterizáciu niektorých dôležitých vlastností nami zostrojeného EG, ale predovšetkým na jeho uplatnenie ako ionizačného a excitačného zdroja v aplikáciách IMS a EIF pri atmosférickom tlaku.

Zostrojené EG dokáže produkovať elektróny s kinetickou energiou v ráde jednotiek keV vďaka testovaným 100 a 150 nm hrubým Si_3N_4 okienkam s priečnymi rozmermi 1 × 1 mm, ktoré slúžili ako separátor vákua a atmosférického tlaku. Maximálne dosiahnuté iónové prúdy pri atmosférickom tlaku v kladnej a zápornej polarite boli v intervale 2,5 až 4 μA pre dvojicu okienok pri počiatočnej kinetickej energii elektrónov 10 keV a emisnom elektrónovom prúde 10 μA vo vákuu. Ďalej sme určili spodné hranice energie elektrónov, pri ktorých začne dochádzať k ich prechodu cez použité okienka. V kladnej aj zápornej polarite sú tieto hodnoty podobné a rovné 2,6 a 3,4 keV pre 100 a 150 nm okienko. Zároveň sme sa pokúsili vylepšiť elektrónové prenosové charakteristiky zostrojeného EG pomocou modifikácií okienok, na ktorých povrch sme naniesli tenké vrstvy zlata (v intervale 2,5 až 10 nm). Z výsledkov vyplynulo, že najvýraznejšie vylepšenie charakteristík v ráde jednotiek % sme dosiahli pri 2,5 nm hrubej vrstve zlata.

Pre potreby nášho ďalšieho výskumu sme spojili EG vybavené hrubším 150 nm Si_3N_4 okienkom s lineárnym IMS spektrometrom. Naším cieľom bolo otestovať funkčnosť a vhodnosť EG použitého ako ionizačný zdroj v IMS pri mierne subatmosférickom tlaku (600-900 mbar). Pomocou takejto EG-IMS aparatúry sme namerali viacero pohyblivostných spektier v kladnej aj zápornej polarite, ako aj tri charakteristiky EG-IMS, ktoré určujú rozlišovaciu schopnosť spektrometra a závislosť intenzity detekovaného signálu od driftového napätia a emisného prúdu EG. Skúmané vzorky v kladnej polarite boli vzduch, amoniak, etanol, 2-propanol a acetón. V zápornej polarite to boli iba vzduch a tetrachlórmetán CCl_4. Ako kalibračný plyn dĺžky driftovej zóny IMS sme použili 2,6-di-*tetr*-butyl-pyridín. Zároveň sme za účelom porovnania výsledkov namerali pohyblivostné spektrá všetkých skúmaných látok pomocou bežne používaného CD-IMS spektrometra ionizujúceho vzorku pomocou korónového výboja. Tieto porovnania potvrdili vhodnosť EG pre účely ionizácie vzoriek v IMS, hoci predovšetkým spektrá v zápornej polarite trpia nedostatočne nízkou intenzitou signálu, ktorá by sa však dala odstrániť napríklad prestavbou EG na napätia až do 15 kV.

Súčasťou práce je aj ďalší výskum, v ktorom sme pomocou elektrónov produkovaných EG indukovali fluorescenciu vo vzduchu pri atmosférickom tlaku. Emitované žiarenie bolo merané pomocou štrbinového monochromátora typu Czerny-Turner a CCD kamery. Nakoľko vzduch obsahuje až ~80 % N_2, výsledné okalibrované emisné spektrum obsahuje iba dva dusíkové prechody. Z dostupnej literatúry sme v spektre dokázali spoľahlivo identifikovať viacero pásov najintenzívnejšieho druhého pozitívneho systému dusíka, ale aj dva emisné pásy odpovedajúce prvému negatívnemu systému dusíka. Aj v tomto prípade výsledky potvrdzujú použiteľnosť zostrojeného EG za účelom excitácie skúmaného plynu pre štúdium elektrónom indukovanej fluorescencie, ako aj schopnosť EG odolať atmosférickému tlaku.

Posledný výskum, na ktorom sme sa podieľali, bol zameraný na merania prvých spektier krokového Michelsonovho Fourier-transform spektrometra pre optickú emisnú spektroskopiu v UV a viditeľnej spektrálnej oblasti, ktorý zostrojil kolega Michal Ďurian. Spolupráca pri tomto výskume spočívala opäť v meraní fluorescencie indukovanej elektrónmi produkovanými zostrojeným EG pri atmosférickom tlaku, avšak v tomto prípade bol dôraz kladený predovšetkým na dlhodobú stabilitu produkovaného žiarenia. Merania potvrdili, že EG môže byť využité aj v aplikáciách, pre ktoré je nevyhnutná stabilita detekovaného signálu až po dobu rádovo jednotiek hodín.

Použitá literatúra

[Baether 2010] W. Baether, S. Zimmermann a F. Gunzer, „Investigation of the influence of voltage parameters on decay times in an ion mobility spectrometer with a pulsed non-radioactive electron source“, *Int. J. Ion Mobil. Spec.*, zv. 13, s95-s101, 2010.

[Budzynska 2019] E. Budzynska, M. Grabka, J. Kopyra, M. Maziejuk, Z. Safaei, B. Fliszkiewicz, M. Wisnik a J. Puton, „Ion mobility spectrometers and electron capture detector – A comparison of detection capabilities“, *Talanta*, zv. 194, s259-s265, 2019.

[Cochems 2012] P. Cochems, J. Langejuergen, A. Heptner a S. Zimmermann, „Towards a miniaturized non-radioactive electron emitter with proximity focusing“, *Int J. Ion Mobil. Spec.*, zv. 15, s223-s229, 2012.

[Cochems 2014] P. Cochems, M. Runge a S. Zimmermann, „A current controlled miniaturized non-radioactive electron emitter for atmospheric pressure chemical ionization based on thermionic emission“, *Sens. Actuators A: Phys.*, zv. 206, s165-s170, 2014.

[Dandl 2012] T. Dandl, T. Heindl a A. Ulrich, „Fluorescence of nitrogen and air“, *J. Instrum*, zv. 7, vyd. 11, P11005, s1-s14, 2012.

[Dandl 2014] T. Dandl, H. Hagn, A. Neumeier, J. Wieser a A. Ulrich, „Electron-beam-sustained discharge revisited – light emission from combined electron beam and microwave excited argon at atmospheric pressure“, *Eur. Phys. J. D*, zv. 68, vyd. 256, s1-s10, 2014.

[Durian 2020] M. Durian, M. Samel a S. Matejcik, „Step-scan Michelson Fourier-transform spectrometer for optical emission spectroscopy in UV–VIS spectral range“, *Rev. Sci. Instrum.*, zv. 91, 033102, s1-s9, 2020.

[Eiceman 1989] G. A. Eiceman, D. B. Shoff, C. S. Harden, A. P. Snyder, P. M. Martinez, M. E. Fleischer a M. L. Watkins, „Ion mobility spectrometry of halothane, enflurane, and isoflurane anesthetics in air and respired gases“, *Anal. Chem.*, zv. 61, s1093-s1099, 1989.

[Eiceman 2003] G. A. Eiceman, E. G. Narazov a J. A. Stone, „Chemical standards in ion mobility spectrometry“, *Anal. Chim. Acta*, zv. 493, s185-s194, 2003.

[Ghomi 2005] H. Ghomi, M. S. Rahman, P. R. Chalise, Y. Hayashi, M. Watanabe, A. Okino, T. Ano, M. Shoda a E. Hotta, „Experimental Investigation of Effect of Low-Energy Pulsed Atmospheric Electron Beam on Bacterial Cells“, *Jpn. J. Appl. Phys.*, zv. 44, vyd. 12, s8698-s8701, 2005.

[Gonzalez-Mendez 2017] R. Gonzalez-Mendez, P. Watts, D. C. Howse, I. Procino, H. McIntyre a C. A. Mayhew, „Ion mobility studies on the negative ion-molecule chemistry of pentachloroethane“, *Int. J. Mass. Spec.*, zv. 417, s16-s21, 2017.

[Gunzer 2010 I] F. Gunzer, A. Ulrich a W. Baether, „A novel non-radioactive electron source for ion mobility spectrometry“, *Int. J. Ion Mobil. Spec.*, zv. 13, s9-s16, 2010.

[Gunzer 2010 II] F. Gunzer, S. Zimmermann a W. Baether, „Application of a nonradioactive pulsed electron source for ion mobility spectrometry“, *Anal. Chem.*, zv. 82, s3756-s3763, 2010.

[Gunzer 2014] F. Gunzer a S. Zimmermann, „Investigation of ion cluster formation in a pulsed ion mobility spectrometer operating in the negative mode“, *Sens. Actuators: B Chem.*, zv. 204, s467-s473, 2014.

[Han 2007] H. Han, H. Huang, S. Jin, P. Zheng, G. Xu, J. Li, H. Wang a Y. Chu, „Determination of alcohol compounds using corona discharge ion mobility spectrometry“, *J. Environ. Sci.*, zv. 19, vyd. 6, s751-s755, 2007.

[Han 2009] H. Han, H. Wang, H. Jiang, M. Stano, M. Sabo, S. Matejcik a Y. Chu, „Corona discharge ion mobility spectrometry of ten alcohols“, *Chin. J. Chem. Phys.* , zv. 22, s605-s610, 2009.

[Hayashi 1998] T. Hayashi, Y. Takahashi a S. Todoriki, „Sterilization of foods with low-energy electrons (“soft-electrons”)“, *Radiat. Phys. Chem.*, zv. 52, s73-s76, 1998.

[Lawrence 1988] A. H. Lawrence a Pavel. Neudorfl, „Detection of ethylene glycol dinitrate vapors by ion mobility spectrometry using chloride reagent ions“, *Anal. Chem.*, zv. 60, s104-s109, 1988.

[Lichvanova 2014] Z. Lichvanova, V. Ilbeigi, M. Sabo, M. Tabrizchi a S. Matejcik, „Using corona discharge-ion mobility spectrometry for detection of 2,4,6-Trichloroanisole“, *Talanta*, zv. 127, s239-s243, 2014.

[Michalczuk 2019] B. Michalczuk, L. Moravsky, P. Papp, P. Mach, M. Sabo a S. Matejcik, „Isomer and conformer selective atmospheric pressure chemical ionisation of dimethyl phthalate“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, zv. 21, s13679-s13685, 2019.

[Orszagh 2012] J. Orszagh, M. Danko, A. Ribar a S. Matejcik, „Nitrogen second positive system studied by electron induced fluorescence“, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, zv. 279, s76-s79, 2012.

[Pearse 1950] R. W. B. Pearse a A. G. Gaydon, „The Indentification of Molecular Spectra“, London: Chapman & Hall, 1950.

[Pukhova 2017] I. V. Pukhova, K. P. Savkin, O. A. Laput, D. N. Lytkina, V. V. Botvin, A. V. Medovnik a I. A. Kurzina, „Effects of ion- and electron-beam treatment on surface physicochemical properties of polylactic acid“, *Appl. Surf. Sci.*, zv. 422, s856-s862, 2017.

[Sabo 2010] M. Sabo, J. Palenik, M. Kucera, H. Han, H. Wang, Y. Chu a S. Matejcik, „Atmospheric Pressure Corona Discharge Ionisation and Ion Mobility Spectrometry/Mass Spectrometry study of the negative corona discharge in high purity oxygen and oxygen/nitrogen mixtures“, *Int. J. Mass. Spec.*, zv. 293, s23-s27, 2010.

[Sabo 2013] M. Sabo, Y. Okuyama, M. Kucera a S. Matejcik, „Transport and stability of negative ions generated by negative corona discharge in air studied using ion mobility-oaTOF spectrometry“, *Int. J. Mass. Spec.*, zv. 334, s19-s26, 2013.

[Samel 2019] M. Samel, M. Stano, M. Zahoran, M. Ries a S. Matejcik, „Experimental characterisation of atmospheric pressure electron gun“, *Int. J. Mass. Spec.*, zv. 439, s34-s41, 2019.

[Skrobol 2009] C. Skrobol, T. Heindl, R. Krucken, A. Morozov, R. Steinhubl, J. Wieser a A. Ulrich, „A miniature electron beam pumped laser“, *Eur. Phys. J. D*, zv. 54, s103-s109, 2009.

[Stano 2008] M. Stano, E. Safonov, M. Kucera a S. Matejcik, „Ion mobility spectrometry study of negative corona discharge in oxygen/nitrogen mixtures“, *Chem. Listy*, zv. 102, s1414-s1417, 2008.

[Ulrich 2009] A. Ulrich, T. Heindl, R. Krucken, A. Morozov, C. Skrobol a J. Wieser, „Electron beam induced light emission“, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, zv. 47, 22815, s1-s4, 2009.

[Valadbeigi 2019] Y. Valadbeigi, V. Ilbeigi, B. Michalczuk, M. Sabo a S. Matejcik, „Study of Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mechanism in Corona Discharge Ion Source with and without NH_3 Dopant by Ion Mobility Spectrometry combined with Mass Spectrometry: A Theoretical and Experimental Study“, *J. Phys. Chem. A*, zv. 123, s313-s322, 2019.

[Vautz 2010] W. Vautz, L. Schwarz, C. Hariharan a M. Schilling, „Ion characterisation by comparison of ion mobility spectrometry and mass spectrometry data“, *Int. J. Ion Mobil. Spec.*, zv. 13, s121-s129, 2010.

[Wieser 1997] J. Wieser, D. E. Murnick, A. Ulrich, H. Huggins, A. Liddle a W. L. Brown, „Vacuum ultraviolet rare gas eximer light source“, *Rev. Sci. Instrum.*, zv. 68, s1360-s1364, 1997.

[Zermeno 1969] A. Zermeno a A. Cole, „Radiosensitive Structure of Metaphase and Interphase Hamster Cells as Studied by Low-Voltage Electron Beam Irradiation“, *Radiat. Res.*, zv. 39, vyd. 3, s669-s684, 1969.

[Zolotukhin 2015] D. Zolotukhin, V. Burdovitsini, E. Oks, A. Tyunkov a Y. Yushkov, „Sterilization of dielectric containers using a fore-vacuum pressure plasma-cathode electron source“, *J. Phys.: Conf. Ser.*, zv. 652, 012044, s1-s6, 2015.