

**Тугаенко Антон Вячеславович**

**ЛАЗЕРНЫЙ СПЕКТРОМЕТР ПРИРАЩЕНИЯ  
ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ**

01.04.21 – лазерная физика

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Автор:

Москва, 2010 г.

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  
Алимпиев Сергей Сергеевич

кандидат физико-математических наук, доцент  
Сысоев Алексей Александрович

**Ведущая организация:** Институт энергетических проблем химической  
физики РАН

Защита состоится « 30 » июня 2010 г. в 15 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 «     » \_\_\_\_\_ 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

И.В. Евсеев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы**

Мощные перестраиваемые лазеры широко используются для исследования процессов многоступенчатого электронного возбуждения и ионизации сложных органических молекул. Такой подход в сочетании с масс-спектрометрией и спектрометрией ионной подвижности [1; 2; 3] используется для детектирования малых концентраций органических молекулярных примесей.

В настоящее время, в связи с интенсивным развитием спектрометрии приращенной ионной подвижности (СПИП), представляется весьма актуальной разработка нового метода детектирования, который сочетает собственно СПИП и современные методы лазерной ионизации. Такой подход представляется очень эффективным в реальных условиях, например при анализе примесей в атмосферном воздухе.

Метод спектрометрии приращенной ионной подвижности (СПИП) является современным методом разделения ионов в газе и представляет особый интерес для приборной реализации, поскольку обладает высокой скоростью анализа (1-10 с), не требует громоздкого вакуумного оборудования и может быть реализован в портативном виде. От традиционной спектрометрии ионной подвижности СПИП отличается лучшей разделяющей способностью и более высокой чувствительностью [4; 5].

Область применения нового лазерного метода может быть очень широкой: от решения лабораторных задач в области газового анализа до создания систем детектирования отравляющих, взрывчатых (ВВ) и наркотических веществ. Особенно актуальна разработка газоанализаторов, способных регистрировать сверхмалые (на уровне  $10^{-15}$  г/см<sup>3</sup>) концентрации органических соединений в воздухе. Отметим также, что стремительный прогресс в лазерной технике в настоящее время дает возможность разрабатывать портативные спектрометры приращенной ионной подвижности (СПИП - спектрометры) с лазерным источником ионов.

## **Цель работы**

Целью диссертационной работы является разработка сверхвысокочувствительного метода для детектирования молекул нитросоединений с обнаружительной способностью на уровне  $10^{-15}$  г/см<sup>3</sup>, основанного на лазерной (многоступенчатой) ионизации молекул в воздухе в сочетании со спектрометрией приращения ионной подвижности, а также создание экспериментального образца прибора.

Среди основных задач диссертационной работы можно выделить следующие:

1. Изучение механизмов образования отрицательных ионов молекул нитросоединений при лазерной ионизации в воздухе с помощью метода лазерной СПИП.
2. Разработка лазерного источника ионов для спектрометра приращения ионной подвижности.
3. Разработка экспериментального образца лазерного спектрометра приращения ионной подвижности и исследование его характеристик.
4. Определение обнаружительной способности лазерного спектрометра приращения ионной подвижности.

## **Научная новизна**

1. Впервые разработан и экспериментально реализован метод, основанный на спектрометрии приращения ионной подвижности и лазерной ионизации молекул пробы в воздухе.
2. Экспериментально показано различие в механизмах ионизации молекул нитросоединений для разных интенсивностей лазерного излучения с  $\lambda = 266$  нм: при высоких интенсивностях ( $q > 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>) наблюдается сходство лазерных СПИП-спектров со спектрами полученными с помощью традиционных источников ионизации. Напротив, при малых интенсивностях ( $q \sim 5 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>) наблюдается существенное отличие, заключающееся в отсутствии реактант-пиков и фрагментации.

3. Предложена и создана оригинальная многоходовая оптическая схема, позволяющая увеличить интенсивность в заданной области за счет многократного прохода лазерного пучка
4. Обнаружительная способность разработанного лазерного спектрометра по тринитротолуолу определена экспериментально и составляет  $3 \cdot 10^{-15}$  г/см<sup>3</sup>.

### **Практическая значимость работы**

1. Разработанный в диссертации новый метод лазерной спектроскопии приращенной ионной подвижности позволяет осуществлять анализ и детектирование сверхмалых концентраций органических соединений в воздухе и изучать процессы ионообразования.
2. Разработанный на основе метода экспериментальный образец может быть использован для обнаружения взрывчатых, отравляющих и других опасных для жизнедеятельности человека веществ как в лабораторных, так и в полевых условиях. Он может быть положен в основу разработки высокочувствительных портативных газоанализаторов.
3. Реализованная многоходовая лазерная схема позволяет увеличить интенсивность излучения в области ионного источника более чем в 3 раза, что может быть использовано для повышения обнаружительной способности лазерного СПИП.
4. Результаты исследований механизмов образования отрицательных ионов при лазерном воздействии могут быть положены в основу разработки лазерных ионных источников для СПИП-спектрометров.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Для исследования ионизации молекул нитросоединений при лазерном возбуждении в воздухе была **разработана методика и экспериментальная установка**, включающая в себя
  - Мощную лазерную систему на основе YAG: Nd<sup>3+</sup> - лазера (длина волны 1064 нм) с возможностью генерации 2-й и 4-й гармоник.

- Высокочувствительный спектрометр приращения ионной подвижности с цилиндрической разделительной камерой,
  - Систему регистрации и автоматической обработки данных и управления экспериментальной установкой
2. Экспериментально показано, что при интенсивностях  $q \sim 5 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup> ионизирующего лазерного излучения с  $\lambda = 266$  нм наблюдается отсутствие реактант-пигов и фрагментации при образовании отрицательных ионов молекул нитросоединений.
  3. **Разработана оригинальная многоходовая оптическая схема**, позволяющая увеличить интенсивность излучения 4-й гармоники в области ионного источника более чем в 3 раза. Схема интегрирована в спектрометр приращения ионной подвижности.
  4. **Разработан ионный источник** для спектрометра приращения ионной подвижности, предназначенный для ионизации молекул пробы в воздухе под воздействием лазерного излучения и последующего ввода образованных ионов в спектрометр
  5. **Создан экспериментальный образец** портативного лазерного спектрометра приращения ионной подвижности для детектирования молекул нитросоединений в воздухе. Обнаружительная способность образца по тринитротолуолу, определенная с использованием генератора стандартных концентраций, составляет  $3 \cdot 10^{-15}$  г/см<sup>3</sup>.

### ***Апробация работы***

Результаты работы докладывались на международной конференции по масс-спектрометрии «17th International Mass Spectrometry Conference» (г. Прага, 2006 г.), международной школе-конференции «Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии» (г. Звенигород, 2007 г.), международных конференциях по лазерной физике «Лазерная физика и оптические технологии» (г. Минск 2006 г. и 2008 г.), межведомственной конференции по вопросам обнаружения взрывчатых, наркотических веществ в рамках исполнения Федеральной программы усиления борьбы с преступностью

(Академия ФСБ, Москва, 2005 г.-2008 г.), III-й Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы» (пос. Московский, 2009 г.), научных сессиях МИФИ (Москва, 2007 г. – 2010 г.).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 13 работ в период с 2006 по 2010 гг. Из них, в реферируемых журналах из перечня ВАК опубликованы 2 работы и получены положительные решения о выдаче 2-х патентов. 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 и списка используемой литературы. Объем диссертации составляет 135 страниц, включая 59 рисунков. Список литературы содержит 111 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 и дана краткая аннотация работы.

В первой главе (“Спектрометрия ионной подвижности и другие методы газового анализа. Литературный обзор”) представлен литературный обзор экспериментальных и теоретических работ, посвященных современным методам газового анализа, подробно описаны методы спектрометрии ионной подвижности (СИП) и спектрометрии приращения ионной подвижности (СПИП). Рассмотрены различные источники ионов и особенности их использования. Особое внимание в главе уделено лазерным источникам ионов

и использованию ионизирующего лазерного излучения в масс-спектрометрии и традиционной спектрометрии ионной подвижности. На основании литературных данных подробно рассмотрены механизмы ионно-молекулярных реакций, происходящих в ионных источниках.

Во второй главе (“Экспериментальная установка и методика”) описывается экспериментальная методика исследований и установка, разработанная и созданная автором специально для решения поставленной задачи, включающая в себя метод лазерной ионизации и спектрометрию приращенной ионной подвижности.

На рис. 1 представлена принципиальная схема экспериментальной установки:

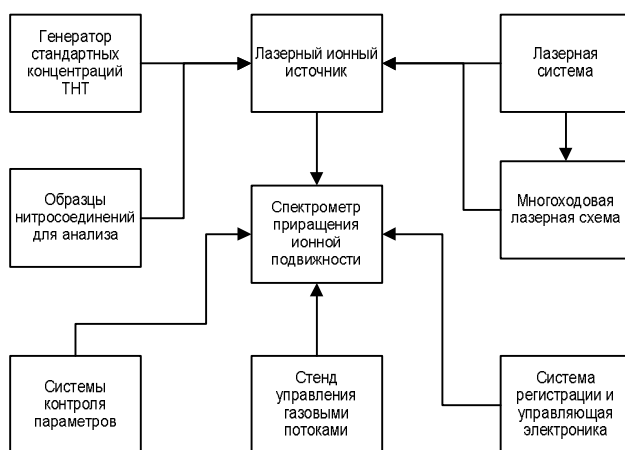


Рис. 1

Лазерный метод ионизации – принципиально импульсный, т.к. для эффективной ионизации молекул пробы требуется УФ излучение с  $q \sim 10^5 - 10^7$  В/см<sup>2</sup>. Для достижения такой интенсивности необходимы лазерные импульсы с длительностью не более  $10^{-8}$  с. В качестве источника излучения использовалась лазерная система на основе YAG: Nd<sup>3+</sup> ( $\lambda=1064$  нм), работающая в режиме модуляции добротности и включающая в себя системы генерации 2-й и 4-й гармоник. Ионизация молекул пробы в воздухе осуществлялась излучением четвертой гармоники ( $\lambda=266$  нм). Энергия в импульсе УФ излучения варьировалась от 60 мкДж до 1.5 мДж.

*Спектрометр приращенной ионной подвижности* использовался для разделения и детектирования ионов, образованных в специально разработанном лазерном ионном источнике в результате воздействия лазерного излучения. Для

разработки лазерного спектрометра в качестве базовой модели в данной работе использовался СПИП-спектрометр, созданный КТИ ГЭП СО РАН [4; 5]. Схема спектрометра с присоединенным лазерным источником ионов приведена на рис.2

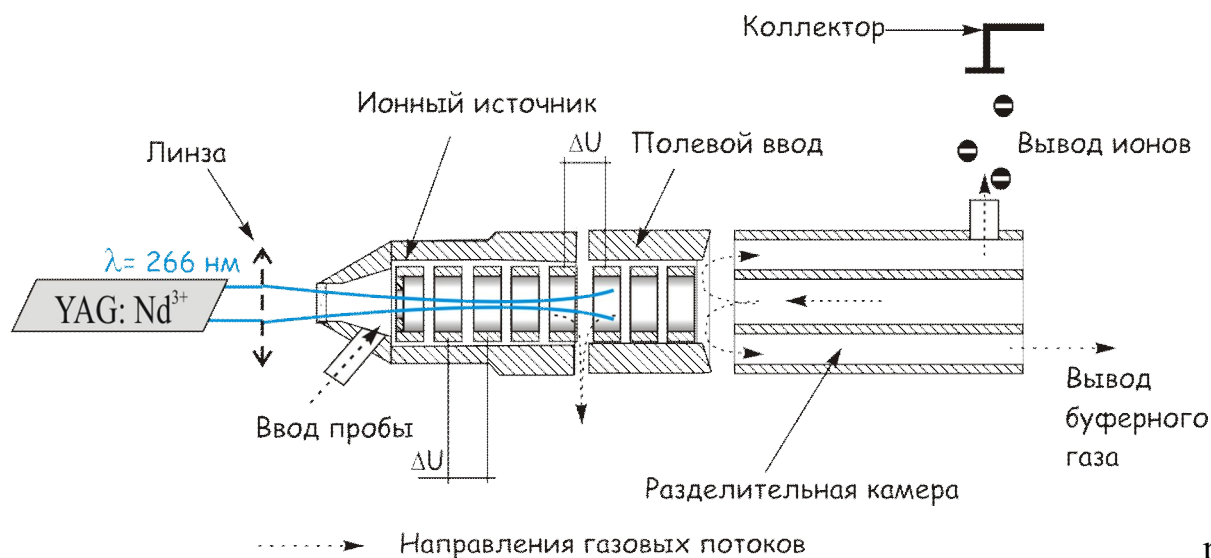


рис. 2

Лазерное излучение УФ диапазона фокусируется сферической линзой в ионизационную камеру источника через торцевое кварцевое стекло. Ионы пробы, образуясь в области ионизационной камеры лазерного источника, поступают в область, называемую *полевым вводом*, который служит для осуществления *газового затвора* и транспорта ионов к разделительной камере. Газовый затвор препятствует попаданию атмосферного газа в область разделительной камеры. В камере происходит разделение ионов по «вторым подвижностям» [6; 7], после чего они попадают на коллектор и регистрируются с помощью электрометрического усилителя.

Объектом исследований являлись молекулы нитросоединений, лежащие в основе производства взрывчатых веществ. Для определения обнаружительной способности спектрометра использовался генератор стандартных концентраций (ГСК) разработанный ИНХ СО РАН с концентрацией паров 2,4,6-тринитротолуола  $10^{-14} \text{ г/см}^3$ . Для качественной регистрации были разработаны источники молекул нитросоединений (генераторы паров), принцип работы которых основан на известных по литературным данным зависимостях давления насыщенных паров от температуры. Генераторы паров 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) были изготовлены на основе пленок, высаженной из

раствора тринитротолуола в ацетоне на внутренней поверхности открытой кюветы таким образом, что расчетная концентрация на срезе кюветы составляла  $\sim 10 - 100$  ppt. Для регистрации циклотриметилентринитрамина (RDX, гексоген), этиленгликольдинитрата (EGDN) и промышленных взрывчатых веществ-пластиков использовались герметичные кюветы с веществом, где на момент открытия давление паров вещества соответствовало давлению насыщенных паров.

Детектирование всех веществ проходило при атмосферном давлении и температуре  $21 \pm 2^\circ \text{C}$ .

В третьей главе (“Исследование образования отрицательных ионов нитроароматических молекул в воздухе при лазерном многоступенчатом возбуждении”) представлены результаты исследований спектров молекулярных ионов нитросоединений в лазерном спектрометре приращения ионной подвижности в зависимости от интенсивности ионизирующего лазерного УФ излучения.

На рис.3 представлен спектр приращения ионной подвижности атмосферного воздуха в режиме регистрации отрицательных ионов при лазерной ионизации ( $q \sim 10^7 \text{ В/см}^2$ ).

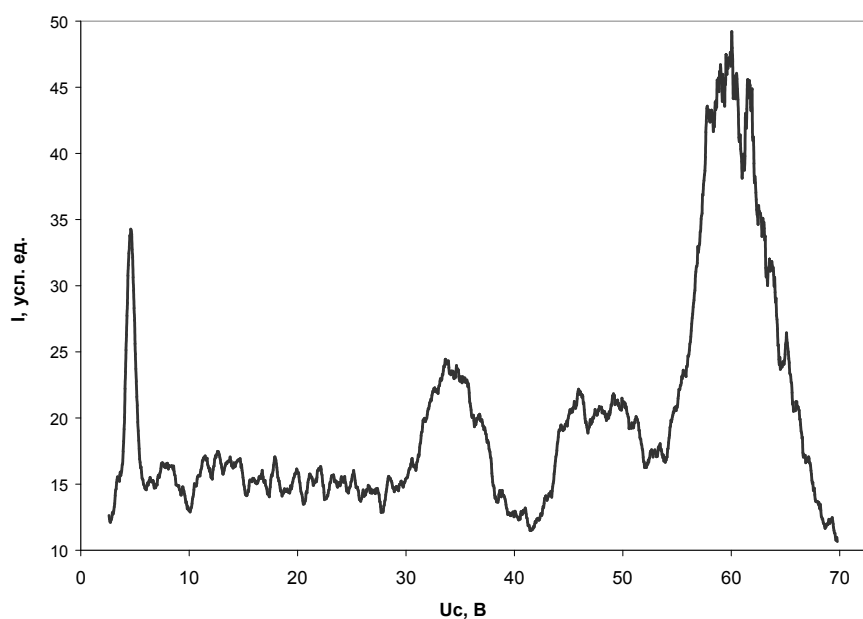


рис. 3

Ионный пик с максимумом при  $U_c = 4.8 \text{ В}$  обусловлен органическими примесями, содержащимися в воздушной среде. Сложный ионный сигнал в

диапазоне напряжений смещения  $U_c > 27$  В представляет собой совокупность так называемых реактант-пиков.

При использовании нами источника ионов на основе искусственного радиоактивного ( $\beta$ -распад) изотопа  $^{63}\text{Ni}$  регистрируется ионный спектр, схожий со спектром лазерного источника. В частности, также наблюдается совокупность реактант-пиков при больших ( $U_c > 20$  В) значениях компенсирующего напряжения.

В рамках существующего представления о протекании ионно-молекулярных реакций ионизации для традиционных ионных источников предполагается, что реактант-пики образованы вторичными ионными кластерами, которые имеют название реактант-ионов:  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{NO}^+$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_2^-$  или  $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{CO}_2)_m\text{O}_2^-$  [8; 9; 10]. С участием этих ионов и происходит образование положительных и отрицательных ионов пробы.

Подобие спектров приращения ионной подвижности, полученных с лазерным и радиоактивным источниками говорит о схожем механизме образования отрицательных ионов. Вероятно, при облучении воздушной смеси при атмосферном давлении УФ лазерным излучением с высокой интенсивностью ( $q \sim 10^7$  В/см<sup>2</sup>) эффективно происходит многоступенчатая

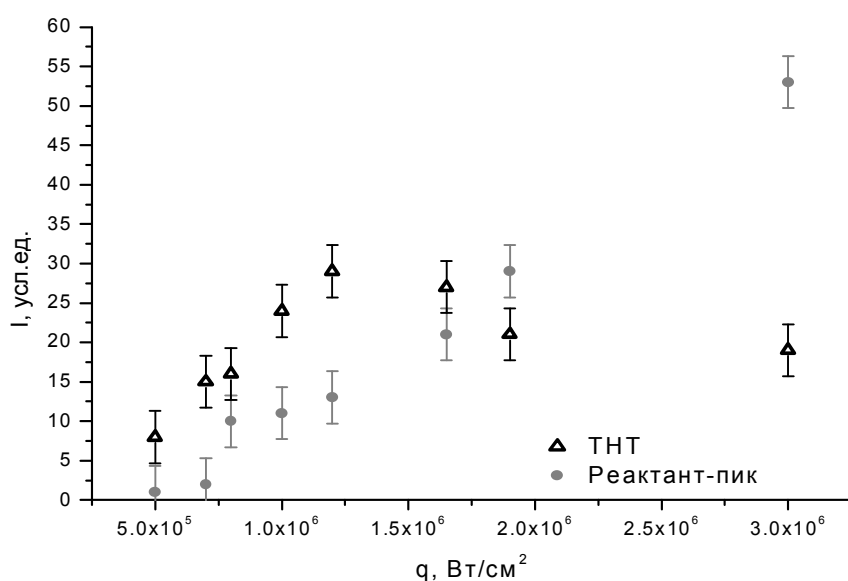


Рис. 4

ионизация как собственно молекул нитросоединений, так и примесных органических молекул. Этот процесс и является источником большого количества электронов, которые требуются для

протекания комплекса ионно-молекулярных реакций с образованием реактант-ионов, наблюдаемых в ходе эксперимента [8].

Спектр приращения ионной подвижности существенно зависит от интенсивности УФ лазерного излучения. На рис. 4 представлена зависимость амплитуд ионных пиков для ТНТ и одного из реактант-пиков ( $U_c = 35$  В) от интенсивности в диапазоне от  $5.0 \cdot 10^5$  В/см<sup>2</sup> до  $3.0 \cdot 10^6$  В/см<sup>2</sup>.

На графике можно выделить два участка: область с интенсивностью до  $1.5 \cdot 10^6$  В/см<sup>2</sup>, где для обеих кривых наблюдается линейное возрастание амплитуды сигнала с увеличением интенсивности излучения, и область интенсивности от  $1.5 \cdot 10^6$  В/см<sup>2</sup> до  $3 \cdot 10^6$  В/см<sup>2</sup>, где характер поведения зависимостей становится различным – амплитуда реактант-пика с увеличением интенсивности продолжает линейно возрастать, в то время как амплитуда ионного сигнала ТНТ выходит на насыщение. Особое внимание следует обратить на область малых интенсивностей -  $q \sim 5 \cdot 10^5$  В/см<sup>2</sup> (энергия 60 мкДж в импульсе), где амплитуда сигнала реактант-пика (как и фонового пика на  $U_c = 4.5$  В) сравнима с амплитудой шумов усилителя, в то время как сигнал ТНТ уверенно регистрируется (рис. 5).

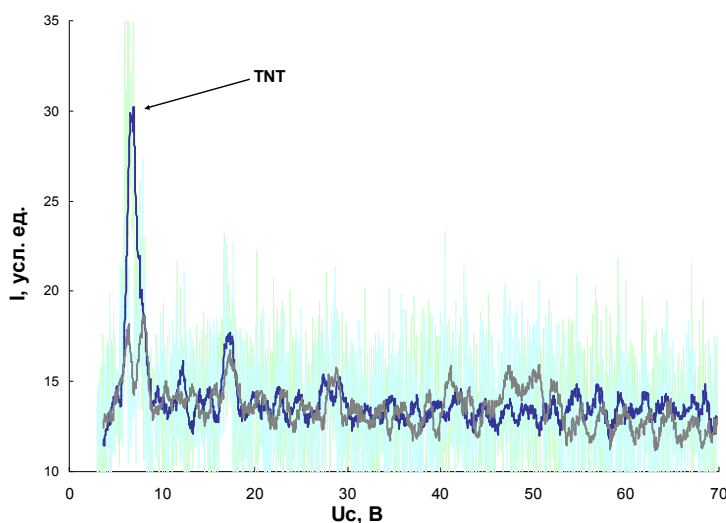


Рис. 5

Вероятно, в этом случае низкая концентрация электронов, обусловленная относительно малой эффективностью многоступенчатой ионизации, значительно снижает скорость ионно-молекулярных реакций с образованием сложных реактант-ионов, которые экспериментально не наблюдаются. На этом фоне могут проявиться процессы прямой ионизации молекул нитросоединений, обусловленные, например, их резонансным возбуждением с последующим депротонированием либо прямым присоединением электрона.

Необходимо отметить, что обнаруженный нами режим работы ионного источника обладает высокой селективностью, так как позволяет регистрировать молекулы анализируемых соединений во всем доступном диапазоне компенсирующих напряжений. Для его реализации в спектрометре приращенной ионной подвижности представляется целесообразным отказаться от фокусировки лазерного пучка в ионном источнике, достигая высокой амплитуды полезного сигнала за счет большего объема ионизируемой пробы. Использование несфокусированного пучка позволит также осуществить многократное пропускание луча через область ионизации и существенно повысить чувствительность.

В четвертой главе (“Разработка и исследование многоходовой лазерной оптической схемы и ее интеграция в спектрометр приращенной ионной подвижности”) описывается разработка и реализация многоходовой оптической схемы с преобразованием в 4-ю гармонику внутри резонатора. Представлены экспериментальные результаты интеграции созданной многоходовой схемы в разработанный лазерный спектрометр приращенной ионной подвижности.

Экспериментально установлено, что энергия лазерного пучка используемого УФ излучения практически не поглощается не только на всей длине ионного источника, но и во всем оптическом тракте лазерного СПИП, поэтому наиболее эффективным является многократное использование энергии лазерного пучка.

Поскольку традиционные многоходовые кюветы, принцип действия которых сводится к многократному отражению от вогнутых зеркал имеют малую пространственную область увеличенной интенсивности [11; 12] - была предложена и реализована многоходовая лазерная схема с генерацией 4-й гармоники внутри плоского резонатора, удовлетворяющая требованиям организации оптической схемы лазерного СПИП (см. рис. 6).

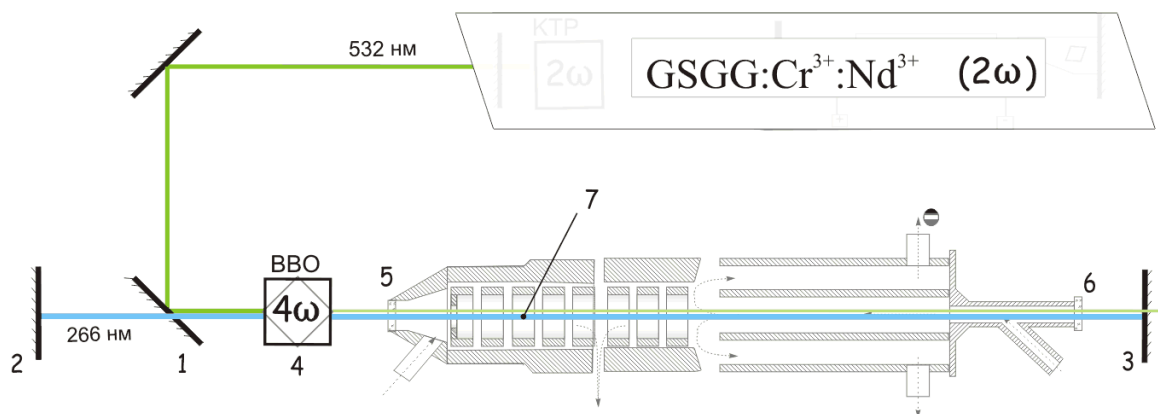


рис. 6

Принцип работы схемы состоит в следующем: излучение второй гармоники неодимового лазера ( $\lambda = 532$  нм) с помощью диэлектрического зеркала (1) с коэффициентом отражения 99% для излучения с  $\lambda = 532$  нм и угла падения  $45^\circ$  и прозрачного для  $\lambda = 266$  нм вводится в плоский резонатор, состоящий из параллельных глухих зеркал (2), (3) для излучения с  $\lambda = 266$  нм. Генерация четвертой гармоники происходит в нелинейном кристалле (4). Таким образом, преобразованное в 4-ю гармонику излучение «запирается» многократным отражением от параллельных зеркал в резонаторе и существует там по мере естественного затухания из-за оптических потерь на элементах внутри резонатора.

Предложенная многоходовая схема была создана и интегрирована в лазерный спектрометр приращения ионной подвижности. При используемой интенсивности накачки порядка  $10^6$  Вт/см<sup>2</sup> коэффициент преобразования в 4-ю гармонику кристаллом ВВО достигал 11%. Коэффициент пропускания

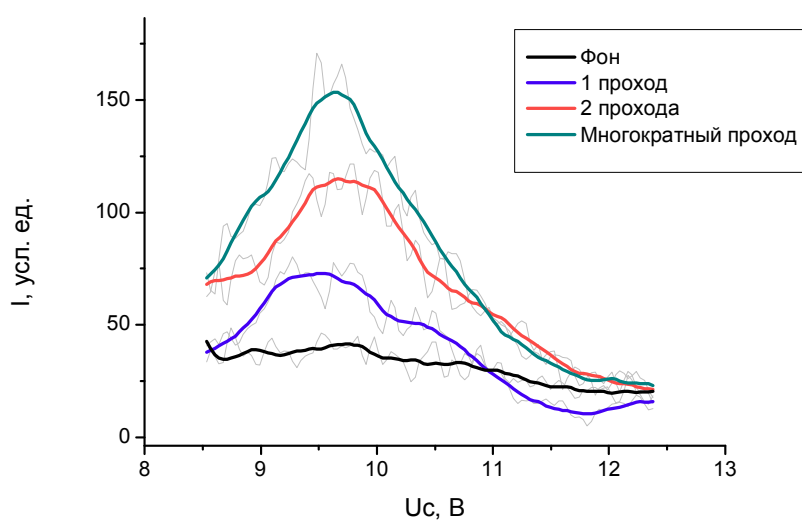


Рис. 7

кристаллом ВВО излучения 266 нм составлял 87%.

Фрагмент спектра приращения ионной подвижности 2,4,6-тринитротолуола, иллюстрирующий применение многоходовой схемы,

представлен на рис. 7.

Видно, что амплитуда ионного сигнала в случае использования многоходовой схемы превысила амплитуду сигнала в случае однократного прохода лазерного пучка всего немногим более чем в 2.5 раза.

Специально проведенный расчет показал, что с использованием просветленных оптических элементов (1), (4), (5) и (6) – можно добиться увеличения интенсивности в области ионизации практически в 4 раза.

Пятая глава («Разработка и исследование экспериментального образца лазерного спектрометра приращенной ионной подвижности для детектирования нитросоединений в воздухе») посвящена разработке экспериментального образца лазерного спектрометра приращенной ионной подвижности. Описывается разработанная автором схема ионного источника и спектрометра приращенной ионной подвижности применительно к многоходовой схеме.

Целесообразность перехода на нефокусированное лазерное излучение заставила пересмотреть основные критерии конструирования ионного источника и произвести расчет оптимальных параметров конструкции. Важной задачей на пути к высокой чувствительности спектрометра является определение оптимальных геометрических и габаритных параметров источника. Поскольку поперечные размеры определены параметрами аналитической части спектрометра, ключевым является выбор оптимальной длины ионного источника. Определяющим в решении данной задачи является исследование поведения ионного сгустка, образующегося в результате лазерного импульса в ионизационной камере.

Поскольку оптимальной является работа спектрометра при непрерывной регистрации ионов, одним из основных принципов разработки ионного источника стал **принцип квазинепрерывности** – т.е. организация непрерывного ионного потока от импульсного лазера. Применительно к источнику это означает следующее: образованный лазерным импульсом сгусток ионов, дрейфуя в направлении к разделительной камере, за время между двумя лазерными импульсами должен пройти расстояние не превышающее собственную длину. Тогда будет организован непрерывный

ионный поток. Принцип квазинепрерывности ограничивает длину источника

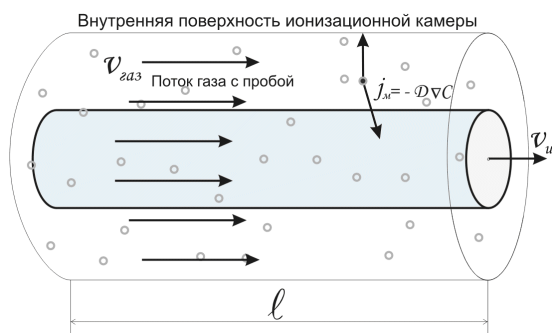


Рис. 8

снизу.

Кроме того, есть по крайней мере два фактора, ограничивающих длину сверху. Отметим, что **заполнение ионизационной камеры за счет пробоотборного потока** менее эффективно, чем из области между лазерным пучком и внутренней поверхности

ионизационной камеры (т.е. за счет диффузии молекул пробы с периферии ионного источника.) Первый фактор состоит в том, что за счет такого механизма и должна заполняться область лазерного пучка между импульсами (см. рис. 8).

Второй фактор – это **уширение ионного сгустка**, образованного лазерным импульсом, которое осуществляется в основном за счет двух механизмов – **диффузии и кулоновского расталкивания** (см. рис. 9). Длина ионно-транспортной магистрали не должна превышать расстояния, пройдя которое ионный сгусток уширится до внутреннего диаметра магистрали и начнутся потери за счет рекомбинации ионов на стенках.

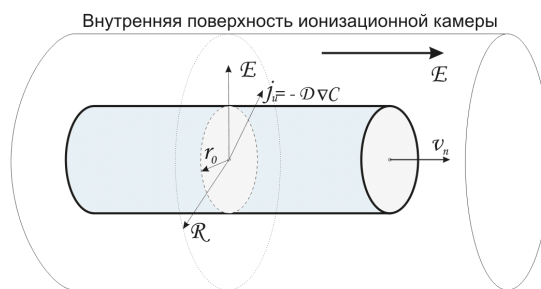


Рис. 9

В работе представлены оценки, учитывающие вышеперечисленные механизмы, однако их исчерпывающий анализ представляется сложной самостоятельной задачей. В диссертационной работе экспериментально показано, что оптимальная длина ионизационной камеры составляет 4 – 7 см.

На рис. 10 представлен спектр приращения ионной подвижности паров ТНТ концентрацией  $\sim 100$  ppt в атмосферном воздухе, полученный с использованием нового ионного источника и несфокусированного лазерного излучения.

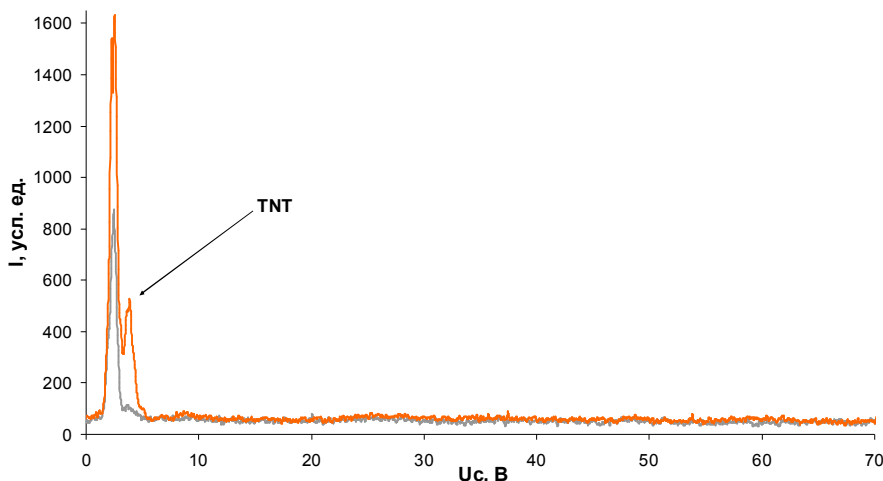


Рис. 10

Наблюдается хорошо разделенный с фоновым пиком пик ТНТ и полное отсутствие каких-либо реактант-пигов, что подтверждает выводы гл.3.

Для интеграции разработанной

многоходовой схемы со спектрометром приращения ионной подвижности – был реализован сквозной проход лазерного пучка через весь аналитический тракт спектрометра (см. рис.11).

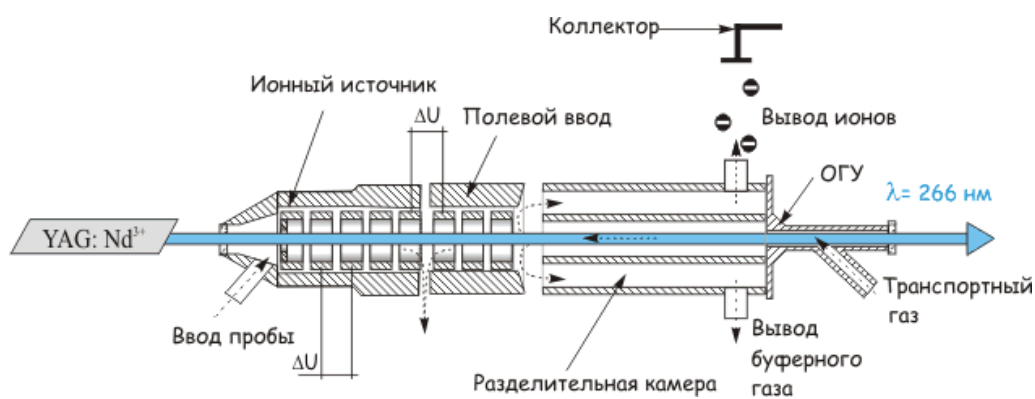


рис.11

Лазерный пучок проходит через ионный источник, полевой ввод и полый внутренний электрод разделительной камеры, для чего конструкция электрода и его крепления были соответствующим образом реорганизованы. Кроме того, был разработан узел совмещения газового потока и прохода лазерного излучения - оптический газтранспортный узел (ОГУ).

Важнейшим элементом разработки любого прибора, претендующего на рекордные характеристики является определение его предельных параметров. В случае разработки высокочувствительного лазерного спектрометра приращения ионной подвижности одним из первостепенных таких параметров является его **предельная обнаружительная способность.**

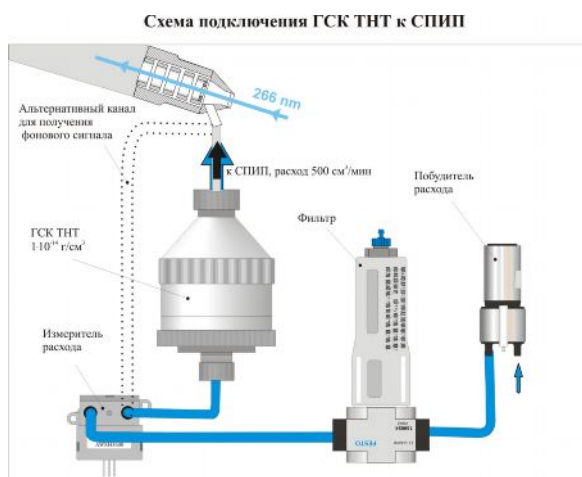


Рис. 12

Основной проблемой в решении данной задачи является отсутствие сертифицированных источников паров в диапазоне концентраций  $10^{-14}$  –  $10^{-15}$  г/см<sup>3</sup>.

Нами были использованы генераторы стандартных концентраций (ГСК) ТНТ, произведенные ИНХ СО РАН и подробно описанные в главе 2.

Генераторы обеспечивали концентрацию паров  $1 \cdot 10^{-14}$  г/см<sup>3</sup> на выходе при прокачке через них газа расходом до 5л/мин при нормальных условиях. Был создан стенд на основе ГСК (см. рис.12), обеспечивающий сопряжение ГСК, побудителя потока, фильтрующей системы со спектрометром. Измеритель расхода использовался для согласования газовых потоков.

На рис. 13 представлен фрагмент спектра приращенной ионной подвижности тринитротолуола, полученный с использованием ГСК. Концентрация паров TNT составляла  $1 \cdot 10^{-14}$  г/см<sup>3</sup>. Отношение сигнал/шум составляющее 7 позволяет в данном случае оценить обнаружительную способность по TNT в  $3 \cdot 10^{-15}$  г/см<sup>3</sup>.

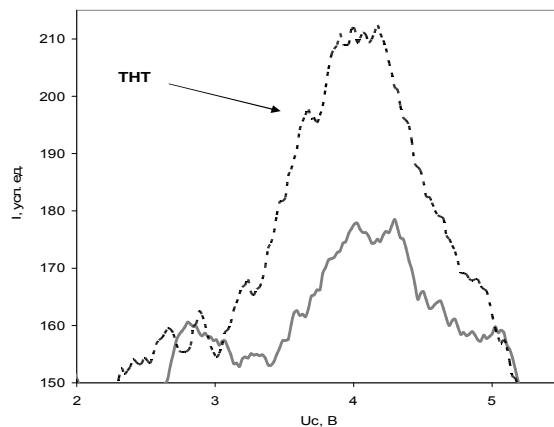


Рис. 13

Основным прикладным результатом вышеописанных исследований явилось **создание экспериментального образца** портативного лазерного спектрометра приращенной ионной подвижности. Успехи современной лазерной физики позволили специалистам НИИ «Полюс» (в сотрудничестве с НИЯУ МИФИ) создать компактную и легкую лазерную систему с возможностью генерации 2-й и 4-й гармоник весом до 2.5 кг. Энегия в импульсе на длине волны 266 нм могла достигать 1.2 мДж при частоте следования импульсов до 10 Гц.

Совместно с лабораторией ТСНК (технические средства неразрушающего контроля) при МИРЭА был разработан экспериментальный образец портативного лазерного СПИП.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Для исследования ионизации молекул нитросоединений в воздухе была разработана комплексная физическая экспериментальная методика и создана установка на базе лазерного спектрометра приращенной ионной подвижности, включающий в себя:

- мощную лазерную систему на основе YAG: Nd<sup>3+</sup> - лазера (длина волны 1064 нм) с возможностью генерации 2-й и 4-й гармоник;
- высокочувствительный спектрометр приращенной ионной подвижности с цилиндрической разделительной камерой, предназначенный для детектирования ионов, образованных в ионном источнике;
- систему регистрации, автоматической обработки данных и управления экспериментальной установкой;
- стенд на основе генератора стандартных концентраций для определения обнаружительной способности лазерного СПИП.

2. Разработан и создан ионный источник для спектрометра приращенной ионной подвижности, предназначенный для ионизации молекул пробы в воздухе под воздействием лазерного излучения и последующего ввода образованных ионов в спектрометр.

3. Экспериментально показано, что при интенсивностях ионизирующего УФ лазерного излучения с  $\lambda=266$  нм порядка  $5 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup> наблюдается отсутствие реактант-пигов и фрагментации при образовании отрицательных ионов молекул нитросоединений.

4. Разработана оригинальная многоходовая схема, позволяющая значительно увеличить интенсивность излучения 4-й гармоники неодимового лазера в области ионного источника. Произведен расчет эффективности разработанной схемы. Схема успешно интегрирована в спектрометр приращенной ионной подвижности.

5. Экспериментально определена обнаружительная способность созданного лазерного СПИП по тринитротолуолу, определенная с использованием генератора стандартных концентраций. Она составляет  $3 \cdot 10^{-15}$  г/см<sup>3</sup>.

6. Создан экспериментальный образец портативного лазерного спектрометра приращенной ионной подвижности для детектирования сверхмалых концентраций молекул нитросоединений в воздухе.

### **Публикации.**

По теме диссертации было опубликовано 13 работ в период с 2006 по 2010 гг. Из них, в реферируемых журналах из перечня ВАК опубликованы 2 работы и получены положительные решения о выдаче 2-х патентов:

1. Chistykov A.A., Kotkovskiy G.E., Perederiy A.N., Tugaenko A.V.

Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometry with Laser Ionization for Explosives Detection.

17th International Mass Spectrometry Conference, August 27-September 1, 2006, Prague. Abstracts, p.267

2. Котковский Г.Е., Тугаенко А.В., Чистяков А.А.

Лазерная спектрометрия приращенной ионной подвижности для детектирования сверхмалых концентраций органических молекул в воздухе.

Материалы VI Международной конференции «Лазерная физика и оптические технологии»

Гродно, Республика Беларусь 25-29 сентября 2006г. Часть 1я, стр. 64.

3. Котковский Г.Е., Тугаенко А.В., Чистяков А.А.

Лазерная спектрометрия приращенной ионной подвижности для детектирования сверхмалых концентраций органических молекул в воздухе.

Конференция «Научная сессия МИФИ 2007» 22-26 января 2007г. Сборник трудов том 15 стр.71.

4. Богданов А.С., Котковский Г.Е., Передерий А.Н., Тугаенко А.В., Чистяков А.А.

Спектрометр приращенной ионной подвижности с лазерным источником ионизации для детектирования паров ВВ.

III Международная конференция-школа «Масс-спектрометрия в химической физике,

биофизике и экологии» 16-22 апреля, 2007 года. Звенигород, Московская область, Сборник трудов стр. 96.

5. Котковский Г.Е., Тугаенко А.В., Чистяков А.А.

Спектрометр приращенной ионной подвижности для детектирования сверхмалых концентраций органических молекул в воздухе.

III Международная конференция-школа «Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии» 16-22 апреля, 2007 года. Звенигород, Московская область, Сборник трудов, стр. 100.

**6.** Котковский Г.Е., Сычев А.В., Тугаенко А.В., Чистяков А.А.

Многопроходовая оптическая схема для лазерного спектрометра приращения ионной подвижности.

Конференция «Научная сессия МИФИ 2008» 21-27 января 2008г. Сборник трудов том 2 стр. 190-191.

**7.** Котковский Г.Е., Мартынов И.Л., Тугаенко А.В., Сычев А.В., Цыбин А.С., Чистяков А.А.

Использование лазерностимулированной поверхностной десорбции и ионизации в спектрометрии ионной подвижности

VII Международная конференция «Лазерная физика и оптические технологии» 17-19 июня 2008, Минск

**8.** Захарченко К.В., Караванский В.А., Котковский Г.Е., Мартынов И.Л., Тугаенко А.В., Чистяков А.А.

Эмиссия ионов при воздействии УФ фемтосекундных импульсов на нанопористый кремний. Конференция «Научная сессия МИФИ 2009» 26-30 января 2009 г. Аннотации докладов, том 2 стр. 90.

**9.** Котковский Г.Е., Тугаенко А.В., Чистяков А.А.

Лазерный спектрометр приращения ионной подвижности для детектирования паров ВВ

III Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы» 18–22 мая 2009 г. Сборник тезисов докладов. Стр. 184.

**10.** Котковский Г.Е., Тугаенко А.В., Чистяков А.А.

Лазерный спектрометр приращения ионной подвижности для детектирования сверхмалых концентраций нитросоединений.

Инженерная физика. 2009г. №12, стр. 13-26.

**11.** Котковский Г.Е., Тугаенко А.В., Чистяков А.А. Об образовании отрицательных ионов в лазерном спектрометре приращения ионной подвижности. .

Письма в журнал технической физики. 2010, 06, стр.60-66

**12.** Котковский Г.Е., Мартынов И.Л., Передерий А.Н., Сычев А.В., Тугаенко А.В., Цыбин А.С., Чистяков А.А. . Устройство для получения и анализа ионов аналита. Положительное решение о выдаче патента по заявке № 2009108908/28 (011922), 2010г

**13.** Котковский Г.Е., Мартынов И.Л., Передерий А.Н., Сычев А.В., Тугаенко А.В., Цыбин А.С., Чистяков А.А. Способ получения и анализа ионов аналита. Положительное решение о выдаче патента по заявке № 2009108912/28 (011926), 2010г.

## **Цитируемая литература.**

1. Laser Ion Mobility Spectrometer. Optimare Analytics. URL: [www.optimare.de](http://www.optimare.de) (дата обращения: 19.04.2010).
2. Löhmannsröben H.-G., Beitz T., Laudien R., Schultze R.; Laser-based ion mobility spectrometry for sensing of aromatic compounds; Proc. SPIE 5547, 2004, 16-24.
3. Matsaev V., Gumerov M., Krasnobaev L., Pershenkov V., Belyakov V., Chistyakov A., Boudovitch V.. IMS spectrometers with Radioactive, X-ray, UV and Laser Ionization. IJIMS 5(2002)3, 112-114
4. Буряков И.А., Крылов Е.В., Макасы А.Л., Назаров Э.Г., Первухин В.В., Расулев У.Х. Разделение ионов по подвижности в сильных переменных электрических полях. Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 12. С. 60-65.
5. Буряков И.А., Крылов Е.В., Солдатов В.П.. Патент РФ № 1485808, МКИ G 01 N 27/62. Способ анализа микропримесей веществ в газах / Заяв. 30.03.87. Оpub. 08.02.89.
6. Alexandre A. Shvartsburg «Differential Ion Mobility Spectrometry: Nonlinear Ion Transport and Fundamentals of FAIMS», NY, CRC Press, 2008
7. Guevremont R., Purves R.W., Barnett D.A., Ding L. Ion trapping at atmospheric pressure (760 Torr) and room temperature with a high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometer, International Journal of Mass Spectrometry, 193 (1999), 1 (октябрь 28), 45-56
8. Eiceman G.A., Karpas Z. Ion Mobility Spectrometry, Second Edition, NY, CRC Press, 2005, 1, pp. 7, 26, 84, 251
9. Eiceman G.A., Nazarov E.G., Rodriguez J.E. and Bergloff J.F.. Positive Reactant Ion Chemistry for Analytical, High Temperature Ion Mobility Spectrometry: Effects of Electric Field of the Drift Tube and Moisture, Temperature, and Flow of the Drift Gas, Int. J. Ion Mobility Spectrom. 1 (1998), pp. 28–37.
10. Daum K.A., Atkinson D.A., and Ewing R.G. The role of oxygen in the formation of TNT product ions in ion mobility spectrometry, International Journal of Mass Spectrometry, 2002, 214, 259-269
11. Claude Robert, «Simple, stable, and compact multiple-reflection optical cell for very long optical paths» APPLIED OPTICS \_ Vol. 46, No. 22 \_ 1 August 2007
12. Bouchiat M. A. and Pottier L.. Light-Polarization Modifications in a Multipass Cavity. Appl. Phys. B 29, 43 54 (1982)