

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

На правах рукописи

Костарев Виталий Алексеевич

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА
ОБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В ЛАЗЕРНОЙ УФ
СПЕКТРОМЕТРИИ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ**

Специальность: 01.04.21 – лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Научный руководитель:

Котковский Геннадий Евгеньевич Доцент отделения нанотехнологий в электронике, спинтронике и фотонике офиса образовательных программ НИЯУ МИФИ.

Официальные оппоненты:

Бобровников Сергей Михайлович, доктор физико-математических наук, доцент Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук (ИОА СО РАН), Центр лазерного зондирования атмосферы, главный научный сотрудник

Грузнов Владимир Матвеевич, доктор технических наук Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук (ИНГГ СО РАН), лаборатория полевых аналитических и измерительных технологий, главный научный сотрудник

Брославец Юрий Юрьевич, кандидат физико-математических наук Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», кафедра «Квантовая электроника», доцент

Защита состоится 29 сентября 2022 года в 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета МИФИ.01.04 федерального автономного государственного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <https://ds.mephi.ru/> федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Автореферат разослан «___» _____ 2022 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н.,

Краснов Виталий Вячеславович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время спектрометрия ионной подвижности занимает важное место среди аналитических методик, направленных на обнаружение и исследование веществ в условиях атмосферного давления, мониторинга производственных процессов, фармакологии, биоанализа и т.д [1].

Возможность работы в атмосферных условиях выгодно отличает этот метод от масс-спектрометрии и позволяет использовать спектрометры ионной подвижности (далее СИП) и спектрометры приращения ионной подвижности (далее СПИП) для обнаружения паров и следов вредных и опасных соединений в окружающем воздухе [2]. Широким классом веществ, представляющих опасность для человека и окружающей среды, являются нитросоединения, которые могут быть загрязняющими, токсичными и взрывчатыми веществами (далее ВВ). В связи с этим анализ веществ данного класса в атмосферных условиях является практически значимой задачей.

Практическое применение СИП и СПИП часто ограничивается низким давлением паров детектируемых веществ [3], диффузионными и конвективными явлениями, что делает порог обнаружения современных спектрометров (10^{-14} г/см³) недостаточным для их эффективного применения.

Большое значение в методе СИП и СПИП имеет выбор источника ионизации. В современных коммерческих СИП и СПИП используются традиционные источники - радиоизотопный и на основе коронного разряда. Низкая селективность [4,5] таких методов ионизации, повышенный уровень и сложный состав фонового сигнала приводят к трудностям при идентификации многокомпонентных газовых смесей при помощи СИП и СПИП.

В связи с этим следует обратить внимание на возможность применения для ионизации паров лазера ультрафиолетового (УФ) диапазона, позволяющего производить селективную ионизацию молекул в составе газовой пробы [5,6]. Ключевым преимуществом лазерного ионного источника

является возможность гибкой настройки параметров излучения для максимально эффективной ионизации молекул анализируемых веществ.

Известно применение лазерного излучения для ионизации нитроорганических веществ в атмосферных условиях в методе масс-спектрометрии [6], однако исследование затрагивает только тринитротолуол, обнаружение которого не представляет проблем для современных детекторов. Исследование лазерной ионизации различных нитросоединений в методах СИП [7,8] и СПИП [9–11] проводилось коллективом кафедры физики микро- и наносистем НИЯУ МИФИ. В работе [11] получен предел обнаружения для ТНТ 3×10^{-15} г/см³, что показывает перспективность применения лазерного излучения. Параллельным путем улучшения аналитических возможностей метода СИП и СПИП может быть ввод в состав газовой пробы примесей, стимулирующих ионообразование (допантов). Допанты активно применялись для традиционных источников ионизации: радиоизотопного источника [12–14], источника на основе термоионизации [15]. Однако детальное изучение влияния параметров лазерного излучения на образование ионов различных типов нитросоединений, в том числе с применением допантов, не проводилось, что говорит об актуальности такого исследования.

Дополнительно актуальность подкрепляет практическая применимость результатов исследования. На основании подробного представления о влиянии параметров лазерного излучения могут быть сформулированы требования к разработке современных лазерных СИП и СПИП, приводящие к снижению порога чувствительности, сокращению времени анализа, уменьшению габаритов за счет использования более компактных лазерных источников.

Цель работы

Целью диссертационной работы является исследование влияния параметров лазерного излучения на образование ионов нитроорганических соединений в спектрометрии ионной подвижности с лазерным УФ источником ионизации.

Основные задачи диссертационной работы:

1. Разработка методики и создание физической установки на основе СИП и СПИП для исследования ионизации молекул нитроорганических соединений при УФ лазерном возбуждении в условиях атмосферного давления.
2. Экспериментальное исследование ионизации нитросоединений в поле излучения лазерного ионного источника в зависимости от энергетических характеристик лазерного излучения
3. Экспериментальное исследование ионизации нитросоединений в поле излучения лазерного ионного источника в зависимости от временных параметров импульсного периодического лазерного излучения.
4. Исследование влияния примесей, стимулирующих ионообразование на выход ионов нитросоединений при различных энергетических характеристиках лазерного излучения.
5. Определение возможностей СПИП по детектированию паров малолетучих нитросоединений при оптимальных энергетических характеристиках лазерного излучения.

Научная новизна

1. Впервые разработана и экспериментально применена методика, объединяющая спектрометрию ионной подвижности со спектрометрией приращенной ионной подвижности в сочетании с УФ лазерной ионизацией и дополнительной стимуляцией ионообразования путем ввода органических примесей в состав газа-носителя.
2. Экспериментально определен диапазон интенсивностей импульсного УФ наносекундного лазерного излучения $\lambda = 266$ нм, $2 \times 10^7 - 7 \times 10^7$ Вт/см², соответствующий наибольшему выходу отрицательных ионов нитроароматических, нитраминных и нитроэфирных соединений по отношению к энергии в лазерном импульсе. Показано, что изменение энергетических характеристик лазера для сохранения максимально эффективного использования излучения должно сопровождаться

фокусировкой или расфокусировкой лазерного пучка с сохранением величины интенсивности излучения в указанном диапазоне.

3. Установлено влияние диффузии на образование ионов нитросоединений при периодическом импульсном лазерном воздействии, заключающееся в существенном вкладе в выход ионов молекул пробы, поступающих в интервал времени между лазерными импульсами через границу облучаемой области внутри ионного источника.
4. Показана возможность снижения оптимальной интенсивности лазерного излучения в 2 раза при вводе в ионизируемую пробу толуола и метилнафталина с энергией ионизации ниже энергии их двухфотонного возбуждения при $\lambda = 266$ нм, при одновременном увеличении выхода ионов нитросоединений до 2 раз по сравнению с пробой без стимулирующих примесей.
5. Оптимизация параметров лазерного излучения позволила достичь предела обнаружения паров малолетучих нитросоединений: гексоген (RDX) до 2×10^{-15} г/см³, пентрит (PETN) до 1.4×10^{-14} г/см³, а также с помощью стимулирующих примесей улучшить предел обнаружения: для RDX 4.7×10^{-16} г/см³, для PETN 9.8×10^{-15} г/см³.

Практическая значимость результатов

1. Разработанная методика лазерной УФ спектromетрии ионной подвижности и приращения ионной подвижности с возможностью дополнительной стимуляции ионообразования позволяет исследовать процессы формирования ионов и обнаруживать пары нитросоединений в сверхмалых концентрациях, определять как коэффициенты ионной подвижности, так и коэффициенты приращения ионной подвижности.
2. Оптимизация энергетических и частотных параметров лазерного излучения согласно экспериментально определенному диапазону интенсивностей позволит регистрировать наибольший выход ионов нитросоединений при заданных энергетических характеристиках лазерного источника, что на практике будет выражаться в более

надежном детектировании наличия паров нитросоединений в воздухе и снижении порога обнаружения.

3. Ввод в ионизируемую пробу паров органических веществ ионизуемых лазерным излучением $\lambda = 266$ нм по двухфотонному механизму позволяет при расширении облучаемой области значительно улучшить предел обнаружения при одновременном уменьшении необходимой энергии в лазерном импульсе в несколько раз, что позволит снизить себестоимость производства детекторов, улучшить портативность в том числе благодаря исключению из конструкции лазера контура водяного охлаждения, а также уменьшить энергопотребление.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработана методика и создана экспериментальная физическая установка для исследования процессов ионизации молекул нитросоединений при лазерном УФ возбуждении в условиях атмосферного давления, включающая в себя:
 - лазерную систему на основе наносекундного и пикосекундного YAG: Nd³⁺ лазеров с генерацией 2-й и 4-й гармоник;
 - спектрометр приращения ионной подвижности с цилиндрической разделительной камерой и дрейфовый спектрометр ионной подвижности;
 - систему очистки, осушения и рециркуляции газа-носителя;
 - систему пробоподготовки с возможностью создания различных концентраций паров нитросоединений;
 - систему стимуляции ионообразования путем контролируемого ввода органических примесей в состав газовой пробы;
 - программно-аппаратный комплекс для получения данных и их обработки, включая вычисление коэффициентов приращения ионной подвижности.
2. Экспериментально показано существование диапазона интенсивности $2 \times 10^7 - 7 \times 10^7$ Вт/см² для импульсного УФ $\lambda = 266$ нм лазерного излучения, в котором образование отрицательных ионов нитроароматических,

нитраминных и нитроэфирных соединений происходит с наибольшим выходом ионов по отношению к энергии в лазерном импульсе, причем увеличение выхода ионов за счет роста энергии лазерного импульса оптимально только внутри этого диапазона интенсивности.

3. Показано, что в условиях насыщения ионного тока по интенсивности лазерного излучения, при периоде лазерных импульсов меньше времени обновления газовой пробы, для достижения максимального значения среднего выхода ионов за лазерный импульс необходимо, чтобы период лазерных импульсов превышал время диффузионного поступления молекул аналита в лазерный луч.
4. Показано, что ввод в ионизируемую пробу толуола и метилнафталина с энергией ионизации ниже энергии их двухфотонного возбуждения при $\lambda = 266$ нм увеличивает выход ионов нитросоединений до 2 раз при уменьшении интенсивности, соответствующей насыщению ионного тока, в 2 раза по сравнению с пробой без стимулирующих примесей.
5. Произведена экспериментальная оценка предельной обнаруживаемой концентрации паров циклотриметилентринитрамина (RDX) и пентаэритрита тетранитрата (PETN) при УФ лазерной ионизации портативным источником с частотой 10 Гц и интенсивностью излучения 4×10^7 Вт/см². Получен порог обнаружения для RDX 2×10^{-15} г/см³, для PETN 1.4×10^{-14} г/см³. При вводе в состав пробы толуола и метилнафталина предел обнаружения улучшен до значений: для RDX 4.7×10^{-16} г/см³, для PETN 9.8×10^{-15} г/см³.

Личный вклад автора

Автором выполнены все теоретические расчеты и экспериментальные исследования, разработаны методики экспериментальных исследований, общие схемы экспериментальной установки и методики обработки данных.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на следующих конференциях: международная конференция SPIE Security + Defence, Berlin, Germany,

08.10.2018; международная конференция SPIE Security + Defence, Strasbourg, France, 07.10.2019; международный форум SPIE Security + Defence Digital Forum 2020, 17.09.2020 и 20.09.2020; международная конференция «Фотоника и информационная оптика 2020» Москва, 30.01.2020, а также «Фотоника и информационная оптика 2021» Москва, 28.01.2021; молодёжная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2021, 19.05.2021; студенческая конференция НТК-2019, г. Железнодорожный, 23.05.2019.

Публикации

По теме диссертации было опубликовано 8 работ в период с 2017 по 2022 гг. Из них в международных реферируемых журналах, индексируемых в международных базах Scopus и Web of Science, опубликованы 5 работ. Список публикаций приведен в конце автореферата. Работа была выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете МИФИ на кафедре микро- и наносистем.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка используемой литературы. Объем диссертации составляет 149 страниц, включая 70 рисунков. Список литературы содержит 114 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлено обоснование актуальности темы диссертации и сформулирована цель работы. Обсуждаются научная новизна, а также научная и практическая значимость, представлены сведения об апробации работы, публикациях автора по теме исследования, объеме и структуре диссертации, дана краткая аннотация работы.

В первой главе представлен краткий обзор литературы по методам газового анализа в задачах обеспечения безопасности, рассмотрены литературные источники по методу спектрометрии ионной подвижности и спектрометрии приращения ионной подвижности и принципам работы детекторов. Особое внимание уделено обзору литературы по основным типам

источников ионизации, используемых для ионизации нитроорганических ВВ в газовой фазе. Рассмотрены механизмы образования отрицательных ионов нитросоединений традиционными источниками, используемыми на практике (коронный разряд, β -излучение, вакуумные УФ лампы). Ключевым разделом главы является обзор литературы по высокоселективной ионизации под действием УФ лазерного возбуждения.

Кроме этого, рассмотрены перспективы и условия применения совместно с лазерным излучением примесей, ионизируемых по двухфотонному механизму, для модификации реакционной газовой среды в ионном источнике для повышения эффективности образования ионов нитроорганических ВВ.

Во второй главе («Экспериментальная установка и методы исследования») описаны методики и экспериментальная установка в 4-х конфигурациях, разработанная и реализованная автором для решения поставленных задач.

Объектом исследования являются молекулы нитросоединений (ВВ): тринитротолуол (ТНТ, TNT), циклотриметилентринитрамин (гексоген, RDX), пентаэритриттетранитрат (пентрит, PETN), циклотетраметилентетранитрамин (октоген, HMX). Основу экспериментальной установки, схема которой приведена на рис. 1, составляют СПИП с цилиндрической разделительной камерой ($U_{\text{раздел}} = 2000 - 3000 \text{ В}$, $U_{\text{компенс}} = -90 - +90 \text{ В}$), и СИП ($L_{\text{дрейф трубки}} = 150 \text{ мм}$, $U_{\text{раздел}} = 2000 - 4000 \text{ В}$). Конфигурации установки обозначены как СПИП 1,2,3,4; СИП 3). Назначение конфигураций: 1 – исследование влияния параметров лазерного излучения на ионообразование при атмосферных условиях; 2 – нахождение предельных обнаруживаемых концентраций нитросоединений при оптимальных параметрах излучения; 3 – исследование влияния паров примесей, стимулирующих ионообразование (допантов), в составе газовой пробы; 4 – нахождение предельных обнаруживаемых концентраций нитросоединений при условии ввода в состав пробы допантов.

Для ионизации газовой пробы в СИП и СПИП вводилось УФ лазерное излучение через кварцевое оптическое окно (поз.20 на рис. 1). В установке

применялись 2 импульсных УФ ($\lambda = 266$ нм) лазера: наносекундный ($\tau = 6$ нс, $\nu = 1 - 20$ Гц, $E_{\text{импульс}} = 0 - 2.5$ мДж, $d_{\text{луча}} = 0.8$ мм) Nd:YAG лазер (Solar Laser Systems LQ-215) с генерацией 4-й гармоники в режиме модуляции добротности (в основных измерениях $\nu = 10$ Гц), диапазоном интенсивностей от 10^5 до 10^{10} Вт/см², и импульсный пикосекундный лазер с диодной накачкой («ИПЛДН», АО «НИИ «Полюс» им. М.Ф.Стедьмаха») ($\tau = 500$ пс, $E_{\text{импульс}} = 0 - 40$ мкДж, $\nu = 0 - 300$ Гц, $d_{\text{луча}} = 0.8$ мм).

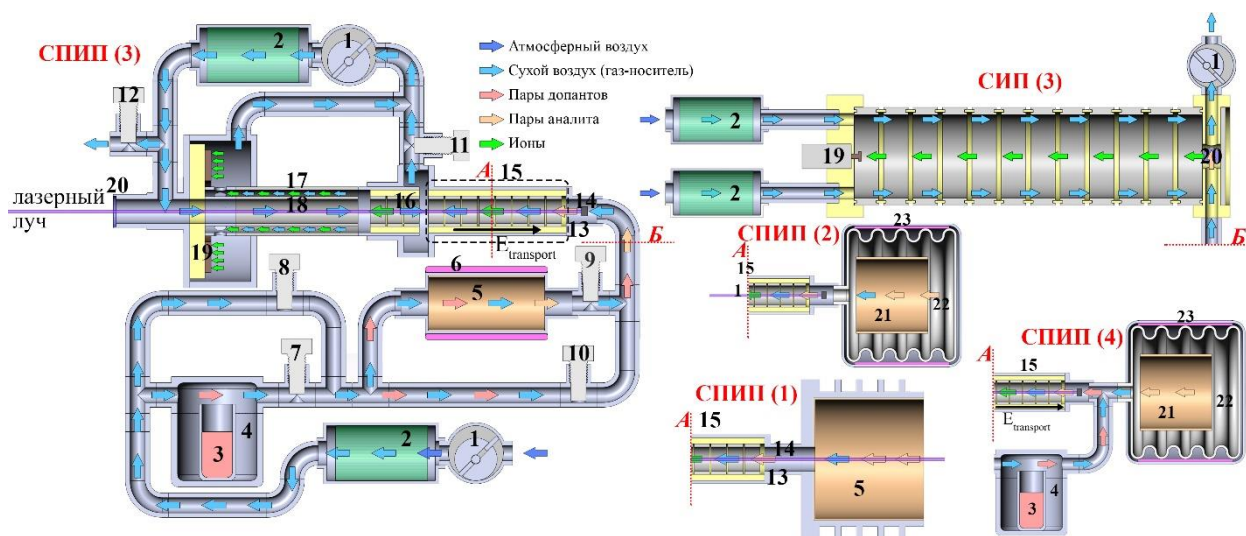


Рис. 1. Схема экспериментальной установки с лазерным спектрометром приращения ионной подвижности (СПИП) и дрейфовым спектрометром ионной подвижности (СИП). А – поперечное сечение ионного источника СПИП, Б – область присоединения системы пробоподготовки (1 – 10).

В 1-й и 3-й конфигурации пары ВВ захватываются воздухом в качестве газа-носителя из генератора 5 и поступают на вход СПИП (или СИП в конфигурации 3). Генераторы паров 5 поддерживались при температурах: 25°C для ТНТ ($C_{\text{насыщ}}(25^\circ\text{C}) = 6.7 \times 10^{-11}$ г/см³ [3]); 50°C для гексогена ($C_{\text{насыщ}}(50^\circ\text{C}) = 1.9 \times 10^{-12}$ г/см³ [3]), 45°C для пентрита ($C_{\text{насыщ}}(45^\circ\text{C}) = 8.5 \times 10^{-12}$ г/см³ [3]), 50°C для октогена ($C_{\text{насыщ}}(50^\circ\text{C}) < 10^{-17}$ г/см³ [3]). В ионном источнике 15 (в СИП – 20) молекулы ВВ под воздействием лазерного излучения образуют ионы, поступающие в разделительную камеру 17, 18 СПИП (или дрейфовую трубку СИП) и далее попадают на детектор 19, сигнал с которого регистрируется в виде спектров приращения ионной подвижности $I_{\text{ион}}(U_{\text{компенс}})$ или спектров ионной подвижности $I_{\text{ион}}(t)$. Разделяющие и

компенсирующие напряжения были впоследствии пересчитаны в приведенное электрическое поле E/N ($[E/N] = 1 \text{ Тд} = 10^{-17} \text{ В} \cdot \text{см}^2$). В 1-й конфигурации для сравнения спектров СПИП при лазерной ионизации и при ионизации β -излучением, внутрь ионного источника устанавливалась фольга из изотопа ^{63}Ni , лазер был в этом случае выключен. В 3-й конфигурации генератор паров **5** установлен в системе подготовки пробы из осушенного и очищенного фильтром **2** воздуха, в который могут с помощью вентилей **7,8** контролируемо примешиваться пары допантов (толуол, 1-метилнафталин, тетрахлорид углерода) для стимуляции ионообразования. Во 2-й и 4-й конфигурациях для определения порога обнаружения ВВ используются генераторы насыщенных паров ВВ (поз.21) в герметичной изобарической теплоизолированной оболочке **22** и возможностью изменения температуры в диапазоне от **9** до 70°C . В 4-й конфигурации к пробе добавляются пары допантов. Для нахождения концентраций насыщенных паров использовались уравнения Антуана с коэффициентами из [3] для каждого из веществ. Для нахождения коэффициентов степенного разложения α_2 ($[\alpha_2] = 1 \text{ Тд}^{-2}$) приращения ионной подвижности от приведенного электрического поля использовалось уравнение, связывающее компенсирующее и разделяющее поле СПИП [16].

В третьей главе («Образование отрицательных ионов при лазерном возбуждении молекул нитросоединений при атмосферных условиях») содержится 4 раздела, где приведены результаты исследования ионообразования ТНТ, гексогена, пентрита и октогена в атмосферных условиях при контролируемой влажности воздуха 30% (9500 ppm) и температуре 25°C . В каждом разделе, соответствующем одному веществу, два подраздела. В первом подразделе приведено сравнение СПИП спектров выбранного нитросоединения при лазерной ионизации со спектрами при ионизации β -излучением. Также приведены зависимости положения ионных пиков целевых веществ по оси компенсирующего поля от разделяющего поля в диапазоне от 34 до 52 Тд. Пример спектров гексогена приведен на рис. 2. Найденные коэффициенты α_2 для всех веществ приведены в табл.1.

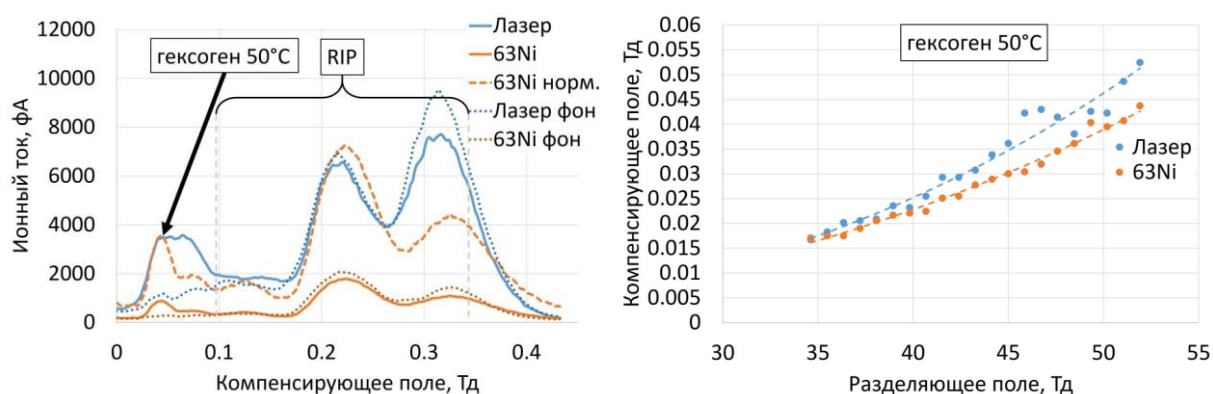


Рис.2 СПИП спектры гексогена (слева). Положение пика гексогена $E_{\text{комп}}(E_{\text{разд}})$.

Таблица 1	ТНТ	Гексоген	Пентрит	Октоген
Лазер	$6.4 \times 10^{-6} \text{ Тд}^{-2}$	$8.8 \times 10^{-6} \text{ Тд}^{-2}$	$3.8 \times 10^{-6} \text{ Тд}^{-2}$	$8.2 \times 10^{-6} \text{ Тд}^{-2}$
β -излучение	$6.9 \times 10^{-6} \text{ Тд}^{-2}$	$7.5 \times 10^{-6} \text{ Тд}^{-2}$	$3.5 \times 10^{-6} \text{ Тд}^{-2}$	$7.2 \times 10^{-6} \text{ Тд}^{-2}$

Ионные пики гексогена и октогена значительно отличаются при лазерной и β -ионизации, что указывает на различие в составе доминирующих типов ионов. Ионные пики ТНТ и пентрита при лазерной и β -ионизации схожи, что указывает и на сходство ионного состава. В подразделе обсуждаются наиболее вероятные доминирующие типы ионов с опорой на данные литературных источников [13,14,17]: $[\text{TNT-H}]^-$, $[\text{RDX} \cdot \text{NO}_2]^-$, $\text{NO}_2 \cdot [\text{RDX-H}]^-$, $[\text{PETN} \cdot \text{NO}_3]^-$, $[\text{HMX} \cdot \text{NO}_2]^-$. Важно отметить, что при лазерной ионизации ионный ток в 4-5 раз больше, чем при β -ионизации.

Во втором подразделе каждого из разделов, соответствующих исследуемым ВВ, представлены результаты экспериментального исследования выхода ионов нитросоединений в зависимости от энергетических характеристик лазерного излучения: от энергии в лазерном импульсе ($E_{\text{импульс}}$) при 3-х фиксированных сечениях луча лазера (объемах облучаемой области, $V_{\text{облуч}}$) и от интенсивности излучения при варьировании сечения луча (объема облучаемой области) при 4-х фиксированных значениях $E_{\text{импульс}}$. Пример зависимостей для пентрита приведен на рис.3. На зависимостях ионного тока целевых пиков от $E_{\text{импульс}}$ для всех исследованных нитросоединений каждая из 3-х кривых имеет свою собственную величину энергии, соответствующую выходу кривой в насыщение. Кроме этого, при увеличении диаметра пучка увеличивается облучаемая область и возрастает

значение ионного тока в насыщении. Насыщение может быть связано с полной ионизацией молекул нитросоединения в облучаемой области. Выявленная связь между объемом облучаемой области и энергией в лазерном импульсе при насыщении указывают, что ключевой параметр лазерного излучения, определяющий эффективность процессов ионообразования – интенсивность.

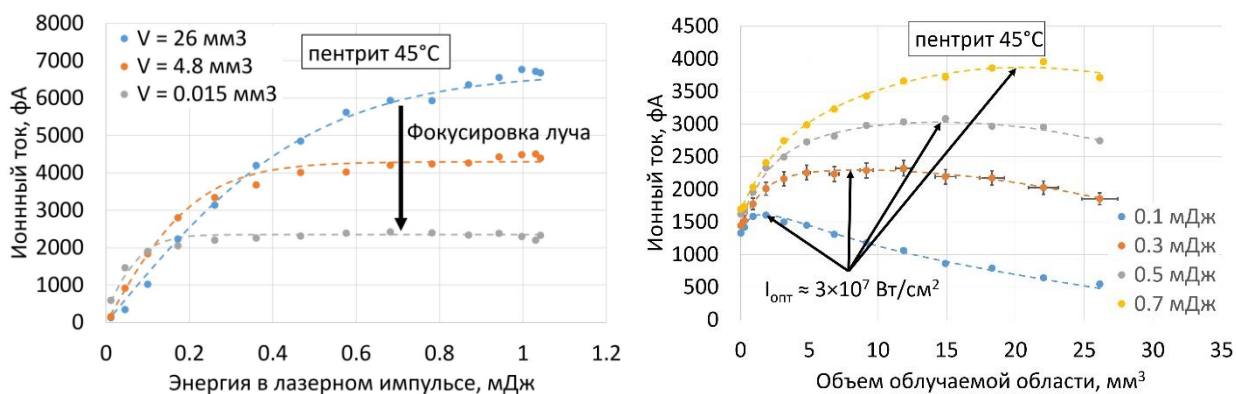


Рис.3 Ионный ток в пике пентрита $I_{\text{ион}}(E_{\text{импульс}})$ (слева), от $I_{\text{ион}}(V_{\text{облуч}})$ (справа).

В каждой из зависимостей ионного тока от $V_{\text{облуч}}$ наблюдается максимум. Например, при $E_{\text{импульс}} 0.3 \text{ мДж}$, в облучаемой области, размерами от 0 до 17 мм^3 расширение пучка сопровождается ростом сигнала ионного тока, что соответствует уровню насыщения $I_{\text{ион}}(E_{\text{импульс}})$. Дальнейшее расширение пучка приводит к уменьшению ионного тока. При этом интенсивности $q_{\text{опт}}$, соответствующие началу этого процесса, для всех полученных кривых, одинаковы и равны $3 \times 10^7 \text{ Вт/см}^2$. Объединение результатов, полученных для всех исследованных нитросоединений (ТНТ $q_{\text{опт}} = 3 \times 10^7 \text{ Вт/см}^2$, гексоген $q_{\text{опт}} = 7 \times 10^7 \text{ Вт/см}^2$, октоген $q_{\text{опт}} = 2.5 \times 10^7 \text{ Вт/см}^2$) лежит в основе 2-го защищаемого положения.

В четвертой главе («Экспериментальное исследование влияния временных параметров в методе спектроскопии приращенной ионной подвижности при лазерной ионизации») приведены результаты исследования влияния процессов диффузии на выход ионов нитросоединений при использовании лазерного источника ионизации с повторяющимися импульсами на примере гексогена и ТНТ. В первом разделе главы приведены оценки характерных времен основных процессов в спектрометре приращенной

ионной подвижности (СПИП). Из этих данных сделано предположение, что увеличение ионного тока возможно путем увеличения количества лазерных импульсов за единицу времени. Однако для достижения в каждом последующем лазерном импульсе максимального количества «добавляемых» ионов, необходимо заполнение облучаемой области молекулами пробы в исходной концентрации. Сформулирована задача определения диапазона частот для выполнения данного условия. Указано два основных канала поступления молекул аналита в облучаемую область в ионном источнике: обновление пробы прокачкой и поступление молекул аналита из необлучаемой области ионного источника через процесс диффузии за характерное время, определяемое оценкой из закона Эйнштейна-Смолуховского и работы [18]. Сделан вывод о том, что для заданных параметров пробозаборного потока ($\tau_{\text{обнов}} \approx 0.2$ с), с учетом диаметра лазерного луча для наносекундного ($d = 0.8$ мм) и пикосекундного лазеров ($d = 0.5$ мм) диффузионное поступление молекул из необлучаемой области будет быстрее чем обновление пробы за счет прокачки, и максимальные частоты следования лазерных импульсов, при которых реализуется полное обновление пробы, для нано- и пикосекундного лазеров составят соответственно 36 Гц и 90 Гц.

Во втором разделе главы приведены зависимости ионного тока в режиме насыщения по интенсивности от частоты следования лазерных импульсов. Для наносекундного лазера в диапазоне от 1 до 20 Гц наблюдается пропорциональный рост ионного тока с увеличением частоты. Таким образом, за интервал между двумя последовательными импульсами облучаемая область заполняется новыми молекулами, что согласуется с оценкой характерного времени диффузионного поступления молекул из области вокруг луча. Для пикосекундного лазера наблюдается выход зависимости в диапазоне от 1 до 300 Гц в насыщение при частоте около 100 Гц, что также согласуется с оценкой. Для исследования неполного диффузионного обновления пробы, соответствующего насыщению при частотах пикосекундного лазера выше 100 Гц, было проведено измерение зависимости ионного тока в конфигурации,

когда лучи нано- и пикосекундного лазера вводились параллельно друг другу в ионный источник СПИП. Луч наносекундного лазера неподвижен и проходит соосно ионному источнику СПИП. При этом луч пикосекундного лазера смещается в перпендикулярном направлении, сохраняя параллельность с лучом наносекундного лазера. Зависимость ионного тока от взаимного расположения лазерных лучей приведена на рис. 4.

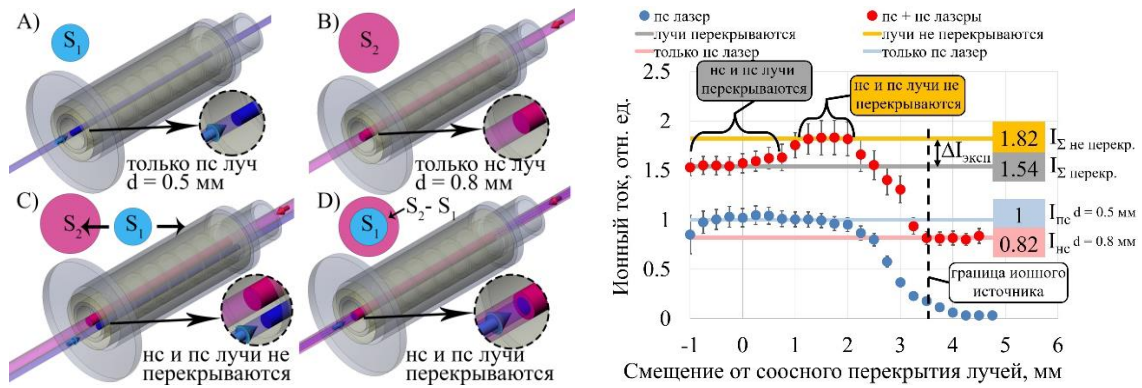


Рис.4 Перекрытие лучей (слева), зависимость ион. тока от смещения лучей.

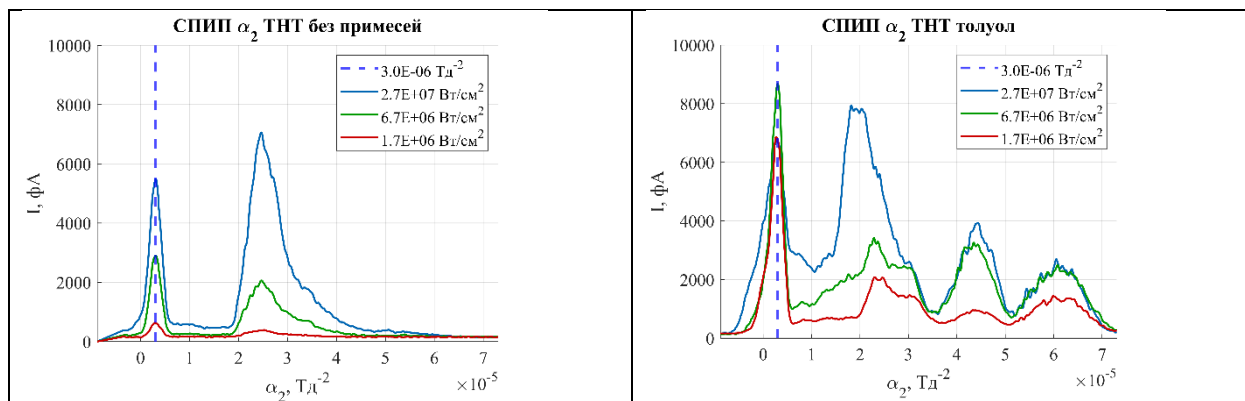
Перекрытие лучей нано- и пикосекундных лазеров приводит к уменьшению ионного тока на величину $\Delta I_{\text{эксп}}$ (рис. 4) по сравнению с ионным током, когда лучи проходят рядом. Произведена оценка соотношения объемов: области облучения, где реализован режим насыщения по частоте, и области облучения наносекундного лазера ($I_{\text{нс}}$) двумя независимыми способами: из соотношения поперечных сечений лучей (S_1/S_2); из соотношений ионного тока при перекрытии лучей, при прохождении лучей рядом и при включении каждого из лазеров по отдельности (рис. 4).

$$\text{а) } \frac{\Delta I_{\text{теор}}}{I_{\text{нс}}} = \frac{S_1}{S_2} \approx 0.39 \quad \text{б) } \frac{\Delta I_{\text{эксп}}}{I_{\text{нс}}} = \frac{1.82 - 1.54}{0.82} \approx 0.34 \pm 0.06$$

Таким образом луч пикосекундного лазера при прохождении внутри луча наносекундного лазера ионизует все молекулы в своей области облучения, что приводит к снижению вклада наносекундного лазера пропорционально уменьшению размера области с полным диффузионным обновлением молекул пробы. Полученные в 4-й главе результаты составляют основу 3-го защищаемого положения.

В пятой главе («Исследование возможностей лазерного СПИП по обнаружению паров ВВ при оптимальных параметрах лазерного излучения») содержатся 3 раздела. В первом разделе представлены результаты оценки пределов обнаружения СПИП при оптимальной интенсивности лазерного излучения для гексогена, пентрита и октогена в отсутствие стимулирующих примесей. Для измерений применялись генераторы насыщенных паров в конфигурации 2 (рис. 1) при температуре 25°C и относительной влажности 30% (9500 ppm). Ионизация производилась наносекундным лазером на частоте 10 Гц при интенсивности 4×10^{-7} Вт/см² ($E_{\text{импульс}} = 1.2$ мДж). Предел обнаружения находится по формуле $C_{LOD} = C_{\text{насыщ}} \frac{2\sigma}{\Delta I_{\text{ампл}}}$, где $\Delta I_{\text{ампл}}$ – амплитуда ионного тока над фоном, $2\sigma = 400$ фА – удвоенный уровень шума. Полученные пределы обнаружения приведены в табл. 2.

Во втором разделе представлено сравнение спектров ионной подвижности (СИП) и спектров приращения ионной подвижности (СПИП) нитросоединений при вводе стимулирующих примесей в состав пробы при различных интенсивностях лазерного излучения в диапазоне от 1.7×10^6 Вт/см² до 6.7×10^7 Вт/см² (рис. 5,6). Введение толуола и метилнафталина, ионизуемых двумя фотонами ($\lambda = 266$ нм), не приводит к смещению целевых пиков на спектрах всех исследованных нитросоединений. Введение тетрахлоруглерода приводит к появлению дополнительных пиков для гексогена и пентрита, что может быть связано с образованием ионов $[RDX \cdot Cl]^-$, $[PETN \cdot Cl]^-$ [13,14] путем захвата молекулами CCl_4 электронов и образованием Cl^- [19].



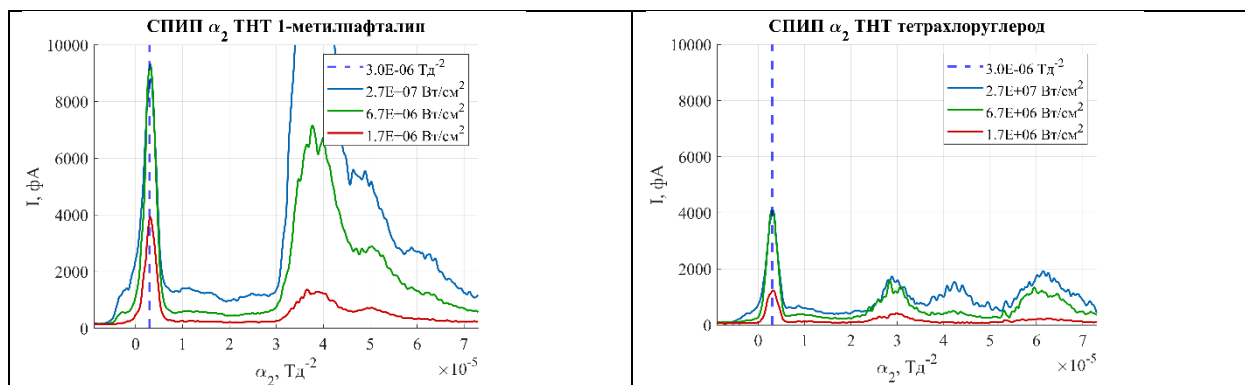


Рис. 5. Спектры приращения ионной подвижности для TNT.

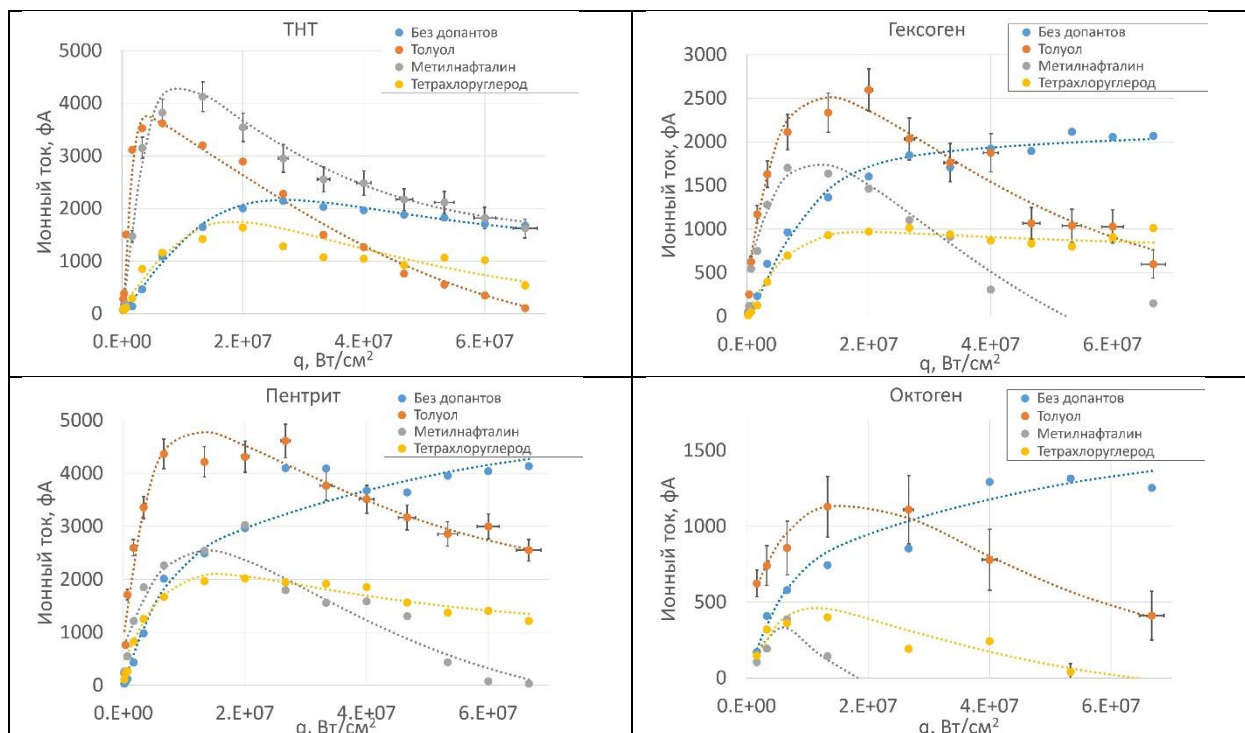


Рис. 6. Зависимости ионного тока от интенсивности.

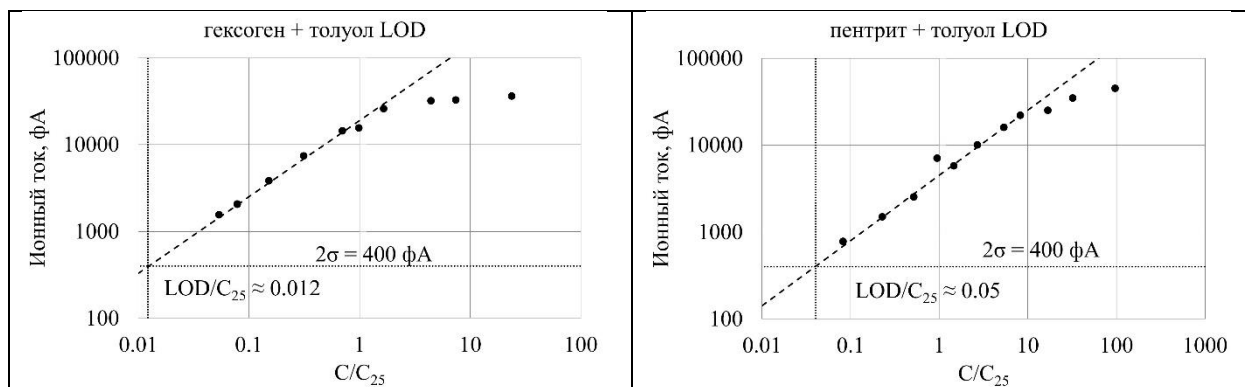
Введение в пробу толуола и метилнафталина увеличивает выход ионов нитросоединений до 2 раз при уменьшении интенсивности, соответствующей насыщению ионного тока, в 2 раза по сравнению с пробой без стимулирующих примесей. В области высоких интенсивностей роста ионного тока целевых пиков не наблюдается, что может быть связано с ионизацией всех целевых молекул в области высоких интенсивностей в оптимальном диапазоне интенсивностей, определенном в главе 3: $2 \times 10^7 \text{ Вт/см}^2 < q < 7 \times 10^7 \text{ Вт/см}^2$.

Введение в пробу тетрачлоруглерода приводит для всех целевых нитросоединений к значительному снижению ионного тока в области оптимальных интенсивностей, определенных в главе 3: $2 \times 10^7 \text{ Вт/см}^2 < q <$

7×10^7 Вт/см². Но в области $q < 1 \times 10^7$ Вт/см² это приводит к существенному возрастанию ионного тока для гексогена, что может быть связано с образованием устойчивого типа ионов $[RDX \cdot Cl]^-$.

Зависимости ионного тока от концентрации допантов показывают, что в диапазоне $0 - 10^{-7}$ г/см³ для толуола и $0 - 2 \times 10^{-11}$ г/см³ для метилнафталина ионный ток гексогена и пентрита при $q = 6.7 \times 10^6$ Вт/см² возрастает, а при $q = 6.7 \times 10^7$ Вт/см² уменьшается. При этом дальнейшее увеличение концентраций не приводит к существенному изменению ионного тока. Результаты, полученные во втором разделе, лежат в основе 4-го защищаемого положения.

В третьем разделе представлены результаты нахождения пределов обнаружения СПИП при оптимальных энергетических характеристиках лазерного излучения для гексогена и пентрита при введении в газовую пробу стимулирующих примесей: толуола и 1-метилнафталина. Для измерений применялись генераторы насыщенных паров в конфигурации 4 (рис. 1) при температурах от 9 до 70°C и относительной влажности <2% (<600 ppm). Ионизация производилась наносекундным лазером на частоте 10 Гц при расфокусировке лазерного луча до $d = 1.4$ мм. При этом интенсивность за счет снижения $E_{\text{импульс}}$ до 0.36 мДж составила 4×10^{-6} Вт/см². Зависимости ионного тока от концентрации паров представлены на рис. 7. Асимптотические кривые пересекают удвоенный уровень шума ($2\sigma \approx 400$ фА). Предельные обнаруживаемые концентрации гексогена и пентрита были найдены из уравнений Антуана с коэффициентами из [3] и приведены в табл. 2. Концентрации насыщенных паров при температуре 25°C обозначены как C_{25} .



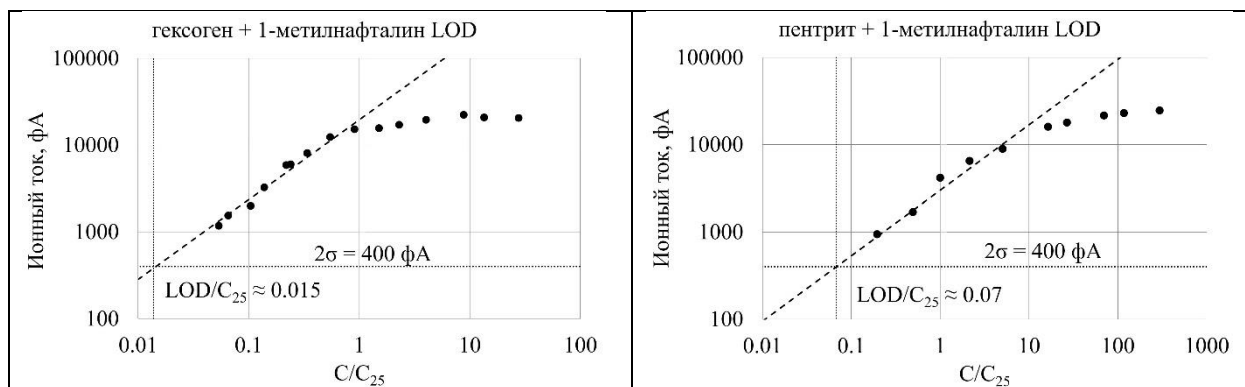


Рис. 7. Калибровочные кривые для гексогена и пентрита при введении в состав газовой пробы толуола и метилнафталина.

Таблица 2	$P_{\text{насыщ, Торр}}$	$C_{25}, \text{g/cm}^3$	Тип примеси	$\text{LOD}/C_{25}, \text{отн. ед.}$	$\text{LOD}, \text{г/см}^3$	$\text{LOD}, \text{ppq (частиц на трлн.)}$
RDX	3.3×10^{-9}	3.9×10^{-14}	без примесей	0.05	2×10^{-15}	220
PETN	1.16×10^{-8}	2.0×10^{-13}	без примесей	0.07	1.4×10^{-14}	1070
RDX	3.3×10^{-9}	3.9×10^{-14}	толуол	0.012	4.7×10^{-16}	50
PETN	1.16×10^{-8}	2.0×10^{-13}	толуол	0.05	9.8×10^{-15}	760
RDX	3.3×10^{-9}	3.9×10^{-14}	метилнафталин	0.015	5.9×10^{-16}	70
PETN	1.16×10^{-8}	2.0×10^{-13}	метилнафталин	0.07	1.4×10^{-14}	1070

На основании результатов, приведенных в разделах 1 и 3 5-й главы сформулировано 5-е защищаемое положение.

В заключении на основании полученных результатов сформулированы положения, выносимые на защиту, включающие в себя выводы о созданной экспериментальной установке, диапазоне интенсивностей лазерного излучения, приводящих к наибольшему выходу ионов, критериях выбора частоты следования импульсов лазерного излучения, влиянии органических примесей для стимуляции ионообразования (допантов) на выход ионов при разных интенсивностях, а также предельные обнаруживаемые концентрации гексогена и пентрита в том числе при вводе в газовую пробу допантов.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ изданиях в период с 2017 по 2022 гг., в том числе 5 в рецензируемых изданиях, включенных в базы Web of Science и Scopus, и 3 в сборниках трудов международных конференций.

Публикации в изданиях, базы данных Web of Science и Scopus:

1. Kostarev, V. A., Kotkovskii, G. E., Chistyakov, A. A., & Akmalov, A. E. Detection of explosives in vapor phase by field asymmetric ion mobility spectrometry with dopant-assisted laser ionization. *Talanta*, 2022, Vol. 245, pp. 1 – 14 (123414). (Q1)
2. Kostarev, V.A.; Kotkovskii, G.E.; Chistyakov, A.A.; Akmalov, A.E. Enhancement of Characteristics of Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometer with Laser Ionization for Detection of Explosives in Vapor Phase. *Chemosensors*, 2020, Vol. 8, pp. 91 – 102. (Q2)
3. Akmalov, A.; Chistyakov, A.A.; Kotkovskii, G.E.; Kostarev, V.A. Detection of vapors of explosives by field asymmetric ion mobility spectrometry method with laser ionization. *Proc. SPIE*, 2019, Vol. 11166, pp. 1 – 7 (1116603). (Q4)
4. Akmalov, A.E.; Chistyakov, A.A.; Kotkovskii, G.E.; Kostarev, V.A. Parameters of laser ionization of explosives for ion mobility spectrometry. *Proc. SPIE*, 2018, Vol. 10802, pp. 1 – 7 (108020A). (Q4)
5. Akmalov, A. E., Chistyakov, A. A., Kotkovskii, G. E., Kostarev, V. A., Kulintsov, A. V, & Lavrinenko, K. N. About impurities in cyclotrhylmethylentramine and the possibility of detecting its vapor. *Proc.SPIE*, 2020, Vol. 11542, pp. 1 – 9 (115420K). (Q4)

Основные публикации в сборниках трудов международных конференций:

6. В.А. Костарев, А.Э. Акмалов, А.А. Чистяков, Г.Е. Котковский, «Детектирование взрывчатых веществ методом спектрометрии приращения ионной подвижности с лазерной ионизацией» Сборник трудов конференции «Фотоника и информационная оптика 2020», ISBN 978-5-7262-2648-4, Москва, 29-31 января 2020, стр. 193-194.
7. В.А. Костарев, А.Э. Акмалов, А.А. Чистяков, Г.Е. Котковский, «Методы повышения чувствительности спектрометра приращения ионной подвижности с лазерной ионизацией пробы для обнаружения сверхнизких концентраций паров взрывчатых веществ» Сборник трудов конференции «Фотоника и информационная оптика 2021», ISBN 978-5-7262-2733-7, Москва, 27-29 января 2021г, стр. 87-88.
8. В.А. Костарев, А.Э. Акмалов, А.А. Чистяков, Г.Е. Котковский «Применение лазерного излучения как способ управления параметрами спектрометра приращения ионной подвижности при детектировании паров взрывчатых веществ» Сборник тезисов «Международной молодёжной научной конференции Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2021», 17-21 мая 2021, стр. 377-378.

Цитируемая литература

- [1] G.A. Eiceman, Z. Karpas, H.H. Hill, Ion Mobility Spectrometry, Third Edition, Taylor & Francis, 2013.
<https://books.google.ru/books?id=tnlcAgAAQBAJ>.
- [2] I.A. Buryakov, Express analysis of explosives, chemical warfare agents and drugs with multicapillary column gas chromatography and ion mobility increment spectrometry, J. Chromatogr. B. 800 (2004) 75–82.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2003.10.064>.
- [3] H. Östmark, S. Wallin, H.G. Ang, Vapor Pressure of Explosives: A Critical Review, Propellants, Explos. Pyrotech. 37 (2012) 12–23.
<https://doi.org/10.1002/prep.201100083>.
- [4] C.L. Crawford, H.H. Hill, Comparison of reactant and analyte ions for 63Nickel, corona discharge, and secondary electrospray ionization sources with ion mobility-mass spectrometry, Talanta. 107 (2013) 225–232.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.01.009>.
- [5] F. Mühlberger, R. Zimmermann, A. Kettrup, A Mobile Mass Spectrometer for Comprehensive On-Line Analysis of Trace and Bulk Components of Complex Gas Mixtures: Parallel Application of the Laser-Based Ionization Methods VUV Single- Photon Ionization, Resonant Multiphoton Ionization, and Laser-Induced, Anal. Chem. 73 (2001) 3590–3604.
<https://doi.org/10.1021/ac010023b>.
- [6] Е.Н. Кукаев, И.А. Попов, А.С. Кононихин, Д. Стародубцева, Н.Л. Шиеа, Е.Н. Николаев, Высокоселективный метод детектирования нитросоединений при атмосферном давлении на основе лазерной ионизации., Труды Московского Физико-Технического Института. 9 (2017) 27–38.
- [7] A. Akmalov, A. Chistyakov, G. Kotkovskii, I. Martynov, E. Spitsin, Laser ion mobility spectrometry in the detection of ultra-low quantities of explosives, Eur. J. Mass Spectrom. 23 (2017) 140–145.
<https://doi.org/10.1177/1469066717721696>.
- [8] И.Л. Мартынов, Механизмы образования ионов нитроароматических молекул в газовой фазе и на поверхности пористого кремния при УФ-лазерном воздействии, Национальный Исследовательский Ядерный Университет «МИФИ», 2011.
- [9] G.E. Kotkovskii, A. V. Tugaenko, A.A. Chistyakov, Negative ion formation in laser ion mobility increment spectrometer, Tech. Phys. Lett. 36 (2010) 276–278. <https://doi.org/10.1134/S1063785010030223>.
- [10] A.E. Akmalov, A.A. Chistyakov, G.E. Kotkovskii, A. V. Sychev, A. V. Tugaenko, A.S. Bogdanov, A.N. Perederiy, E.M. Spitsyn, A laser-based FAIMS detector for detection of ultra-low concentrations of explosives, in:

- M. Dubinskii, S.G. Post (Eds.), 2014: p. 90810E.
<https://doi.org/10.1117/12.2049820>.
- [11] A.A. Chistyakov, G.E. Kotkovskii, A. V. Sychev, I.P. Odulo, A.S. Bogdanov, A.N. Perederiy, E.M. Spitsyn, A. V. Shestakov, A picosecond laser FAIMS analyzer for detecting ultralow quantities of explosives, in: D. Burgess, G. Owen, H. Rana, R. Zamboni, F. Kajzar, A.A. Szep (Eds.), 2014: p. 925302. <https://doi.org/10.1117/12.2065550>.
 - [12] J. Kozole, J.R. Stairs, I. Cho, J.D. Harper, S.R. Lukow, R.T. Lareau, R. DeBono, F. Kuja, Interfacing an Ion Mobility Spectrometry Based Explosive Trace Detector to a Triple Quadrupole Mass Spectrometer, *Anal. Chem.* 83 (2011) 8596–8603. <https://doi.org/10.1021/ac201999a>.
 - [13] J. Kozole, J. Tomlinson-Phillips, J.R. Stairs, J.D. Harper, S.R. Lukow, R.T. Lareau, H. Boudries, H. Lai, C.S. Brauer, Characterizing the gas phase ion chemistry of an ion trap mobility spectrometry based explosive trace detector using a tandem mass spectrometer, *Talanta*. 99 (2012) 799–810.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.07.030>.
 - [14] J. Kozole, L.A. Levine, J. Tomlinson-Phillips, J.R. Stairs, Gas phase ion chemistry of an ion mobility spectrometry based explosive trace detector elucidated by tandem mass spectrometry, *Talanta*. 140 (2015) 10–19.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.03.001>.
 - [15] H. Shahraki, M. Tabrizchi, H. Farrokhpor, Detection of explosives using negative ion mobility spectrometry in air based on dopant-assisted thermal ionization, *J. Hazard. Mater.* 357 (2018) 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.05.054>.
 - [16] I.A. Buryakov, Effect of the water vapor density on the field dependence of the ion mobility increment for nitro compounds in air, *Tech. Phys. Lett.* 33 (2007) 861–864. <https://doi.org/10.1134/S1063785007100161>.
 - [17] А.А. Филипенко, Исследование влияния условий ионизации на масс-селективные распределения подвижности ионов тротила, пентрита и гексогена методом спектрометрии ионной подвижности / тандемной масс-спектрометрии, Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ,” 2011.
 - [18] C.-L. Tsai, C.-C. Lin, Diffusion in a solid cylinder Part I: Advancing Model, *J. Mar. Sci. Technol.* 23 (2015) 1.
 - [19] G. Zhang, J.K. Thomas, The Laser Two-photon Photolysis of Liquid Carbon Tetrachloride†, *Photochem. Photobiol.* 82 (2006) 158.
<https://doi.org/10.1562/2005-06-03-RA-563>.