

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ МАСС-СПЕКТРА И КАРТ СКОРОСТЕЙ ФОТОФРАГМЕНТОВ

© 2019 г. Н. В. Дозморов^{a,b,*}, А. С. Богомолов^{a,b}, А. В. Бакланов^{a,b}

^a Новосибирский государственный университет
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

^b Институт химической кинетики и горения им В.В. Воеводского СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3

*e-mail: ndozmorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.09.2018 г.

После доработки 19.12.2018 г.

Принята к публикации 18.01.2019 г.

Описана автоматизированная установка, позволяющая пользователю измерять масс-спектр или карты скоростей фотофрагментов при спектральной перестройке излучения лазера на красителе и его второй гармоники, взаимодействующих с исследуемым веществом в молекулярном пучке. Для автоматизации использовалась среда NI LabVIEW. Установка успешно апробирована при изучении резонансной ионизации молекулы кислорода. Программа автоматизации позволяет расширять возможности измерения спектральных зависимостей путем написания дополнительных модулей без изменения существующего программного кода.

DOI: 10.1134/S0032816219040062

ВВЕДЕНИЕ

Для понимания явлений, происходящих в природе под действием света, таких как фотосинтез, процессы фотохимии и фотофизики атмосферы, необходимо изучать механизмы, лежащие в основе фотоиндуцируемых процессов. При изучении этих процессов в молекулах и молекулярных комплексах нужно определять качественный состав фотофрагментов, измерять их кинетическую энергию и угловое распределение. Данная информация помогает установить каналы распада молекул, измерить распределение фотофрагментов по квантовым состояниям и по направлениям вылета (при возбуждении поляризованным излучением), что позволяет делать выводы о симметрии и, соответственно, о природе возбуждаемых электронных состояний и о механизмах фотодиссоциации молекул. Эти данные можно получить с помощью техники измерения карт скоростей (velocity map imaging) [1] при совместном использовании времяпролетной масс-спектрографии [2].

Часто необходимо получать зависимость карт скоростей и масс-спектра от длины волны лазерного излучения (спектральную зависимость), так как знание этой зависимости позволяет понять распределение заселенностей для различных уровней энергии фрагментов, а также механизмы

распада изучаемого вещества на фотофрагменты [3, 4].

Для измерения спектральных зависимостей разработана автоматизированная установка, позволяющая измерять карты скоростей и масс-спектры фотофрагментов при различных длинах волн возбуждающего излучения, а также осуществлять предварительную обработку полученных данных.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Схема установки для измерения спектральных зависимостей представлена на рис. 1. Внутри вакуумной камеры расположен импульсно открывающийся клапан, формирующий молекулярный пучок, содержащий исследуемые частицы. Пучок проходит через скиммер, который удаляет из него частицы с высокой поперечной скоростью, после чего попадает в область, где происходит взаимодействие частиц с лазерным импульсом. Для генерации излучения используется импульсный лазер на красителе кумарин 47, который накачивается твердотельным лазером Nd:YAG (Lotis Tii LS-2137U, 100 мДж, 355 нм, 5 нс, 10 Гц). Излучение лазера на красителе (6 мДж, область перестройки 440–470 нм, спектральная ширина 0.01 нм) преоб-

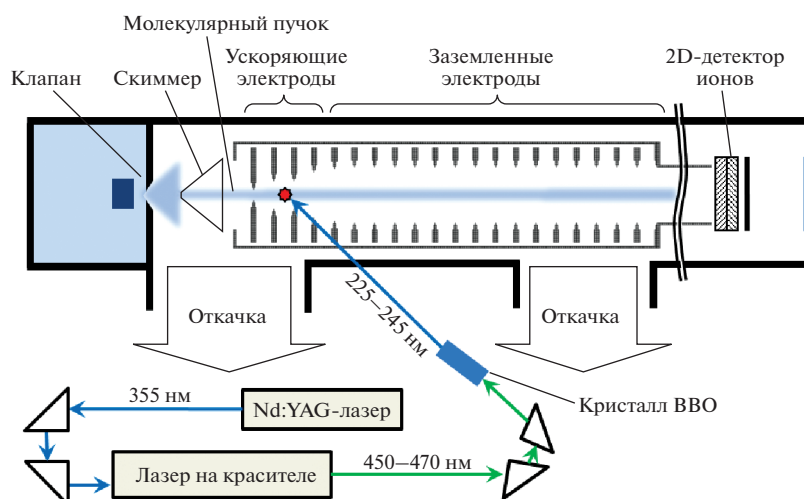


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

разуется во вторую гармонику (0.5 мДж) с помощью кристалла бета-бората бария (ВВО). Для контроля длины волны излучения лазера на красителе используется измеритель длины волны Angstrom WS-6. Частицы под действием излучения второй гармоники лазера на красителе распадаются, и образующиеся фотофрагменты резонансно ионизируются тем же лазерным излучением. Ионы выталкиваются электрическим полем, создаваемым электродами, в сторону детектора. В качестве электродов используются металлические пластины с круглыми отверстиями, которые играют роль электростатических линз, фокусирующих ионы с одинаковой поперечной скоростью в одну точку двухмерного детектора вне зависимости от места их рождения.

Ионы регистрируются с помощью двухмерного детектора, расположенного на расстоянии 60 см от области воздействия лазерного излучения. Детектор состоит из двух микроканальных пластин и люминесцентного экрана (микроканальная сборка, Hamamatsu F225-21P [5]). Времяпролетный масс-спектр измеряется по изменению во времени напряжения на люминесцентном экране с помощью осциллографа Agilent DSO-X 3034A. Для получения карт скоростей изображение с люминесцентного экрана записывается с помощью CCD-камеры Видеоскан-2-285. Программное обеспечение (п.о.) для управления экспериментом разработано в среде NI LabVIEW. Запуск данного п.о. происходит на персональном компьютере (п.к.), к которому подключены все вышеописанные устройства.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Для установки необходимой длины волны используются три шаговых двигателя, вращающих

дифракционную решетку и интерферометр Фабри–Перо в резонаторе лазера на красителе, а также нелинейный кристалл бета-бората бария. Управление движением двигателей происходит с помощью микроконтроллерной платформы Arduino Uno. Для взаимодействия п.о. с этой платформой используется протокол MODBUS [6]. Данный протокол обеспечивает взаимодействие путем установки и считывания “ведущим” (master) устройством (в нашем случае п.к.) регистров на ведомом (slave) устройстве (платформа Arduino Uno). В регистрах хранится текущая позиция шаговых двигателей, требуемое число шагов, направление движения, а также статус двигателей (к примеру, последнее действие или достижение границы редуктора).

Взаимодействие с измерителем длины волны Angstrom WS-6 происходит с помощью DLL-библиотеки, предоставляемой производителем. Данная библиотека позволяет общаться с так называемым “мастер-приложением”, которое обеспечивает настройку параметров измерения длины волны и ее считывание.

Взаимодействие с осциллографом Agilent DSO-X 3034A происходит с помощью драйверов IVI (Interchangeable Virtual Instruments) [7]. Драйверы позволяют создавать п.о. для всех видов осциллографов, поддерживающих данный стандарт, а не только для конкретной модели. Кроме того, данный стандарт предоставляет возможность эмуляции работы осциллографа, что облегчает процесс отладки взаимодействия с устройством.

Чтобы получать изображения с камеры Видеоскан-2-285, в Java-приложение производителя для настройки параметров камеры была добавлена возможность установки порогового значения сигнала для пикселей (сигнал с пикселя меньше заданного значения считается нулевым), усред-

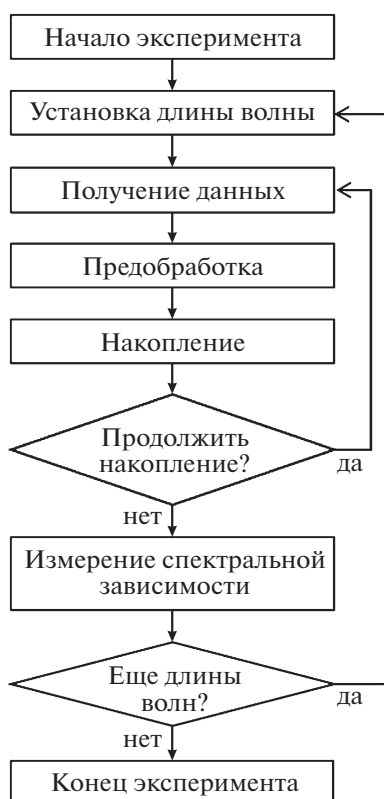


Рис. 2. Алгоритм измерения спектральных зависимостей.

нения данных по нескольким кадрам, а также считывания данных через протокол WebSocket [8] (что позволяет подключаться к камере по локальной сети).

Алгоритм измерения спектральных зависимостей представлен на рис. 2. Вначале необходимо установить требуемую длину волны, затем считать данные с устройства и обеспечить различную предобработку этой информации. После этого нужно накопить некоторое количество измерений, затем усреднить их и провести измерение спектральной зависимости требуемых величин, извлеченных из поступивших данных. Так как этот процесс является аналогичным для измерения масс-спектра и карт скоростей фотофрагментов, то было решено создать п.о., позволяющее измерять спектральные зависимости любого типа.

Для этого п.о. было разделено на отдельные модули, каждый из которых отвечает за один из шагов алгоритма на рис. 2. Некоторые блоки были заменены несколькими модулями: к примеру, предобработка может выполняться последовательно в нескольких модулях, а измерение спектральных характеристик параллельно. Такой подход позволил не только понизить связность полученного решения, но также обеспечил возможность переиспользования данного п.о. для измерения дру-

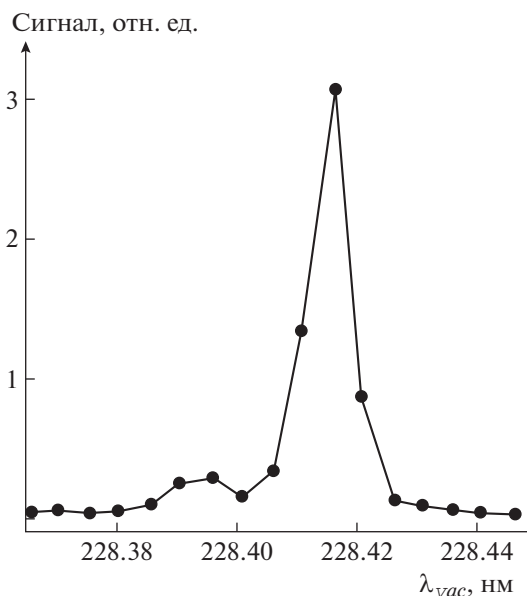


Рис. 3. Спектральная зависимость выхода ионов O_2^+ в масс-спектре.

гих зависимостей (не обязательно спектральных) на отличающемся оборудовании.

Для обеспечения взаимодействия между модулями использовалась модель акторов [9]. Если рассматривать созданное п.о. в рамках данной модели, то каждый ее модуль является независимой подсистемой — актором. Акторы могут взаимодействовать только посредством сообщений, получив которые, они могут изменить свое внутреннее состояние, совершить какое-либо действие, создать новые акторы и отправить новые сообщения. Разделение внутренней логики и логики взаимодействия в модели акторов позволяет разрабатывать с помощью этой модели сложные системы с возможностью отладки каждого актора по отдельности. Дополнительный плюс такого подхода состоит в том, что при необходимости можно использовать акторы, запускающиеся на различных п.к., а следовательно, увеличить вычислительную мощность данной системы. Для реализации модели акторов в LabVIEW использовался библиотека Actor Framework [10], реализующая весь функционал доставки и обработки сообщений.

Созданная автоматизированная установка позволяет измерять спектральные характеристики с точностью установки длины волны 0.001 нм. Программное обеспечение позволяет задавать длины волн, в которых будет происходить измерение, или загрузить их список из файла. При измерении масс-спектра реализована возможность получения как спектральной зависимости всего масс-спектра в целом, так и параметров пиков масс спектра, таких как интеграл пика, амплитуда

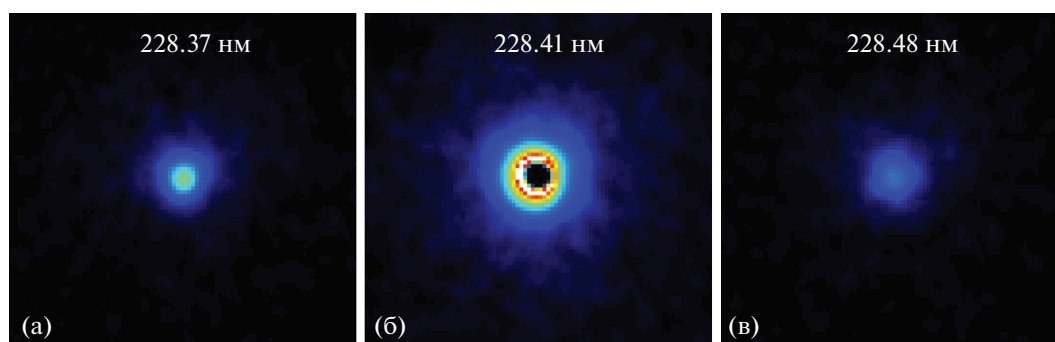


Рис. 4. Карты скоростей ионов O_2^+ .

сигнала в максимуме пика. При любых измерениях файлы сохраняются в форматах, пригодных для последующей обработки.

АПРОБАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

С использованием созданной установки получена спектральная зависимость масс-спектра ионов, образующихся при фотовозбуждении молекул кислорода. На рис. 3 представлена спектральная зависимость выхода ионов O_2^+ в масс-спектре. Пик на графике соответствует фрагменту спектра резонансно-усиленной многофотонной ионизации (р.у.м.ф.и.) молекулы кислорода [11].

Кроме того, был измерен набор карт скоростей ионов кислорода O_2^+ в зависимости от длины волны. Примеры карт скоростей представлены на рис. 4. Карта скоростей на рис. 4б измерена на длине волны р.у.м.ф.и. молекулы кислорода, а на рис. 4а и 4в – в стороне от линий р.у.м.ф.и., что соответствует нерезонансной ионизации молекулы кислорода.

Карты скоростей на рис. 4а и 4в имеют профиль и ширину, соответствующие тепловому распределению молекул в молекулярном пучке. На карте скоростей на рис. 4б виден эффект электронной отдачи – ион уносит малую часть кинетической энергии при разлете молекулы на ион O_2^+ и электрон. Энергия ионов O_2^+ в колечке на карте скоростей рис. 4б равна $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ эВ, что соответствует р.у.м.ф.и. (2 + 2) молекулы кислорода. Подробнее результаты использования созданной установки описаны в работе [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создана автоматизированная установка, позволяющая измерять спектральные характеристики масс-спектров и карт скоростей фотофрагментов. Установка успешно апробирована при изучении

резонансной ионизации молекулы кислорода. Разработанное программное обеспечение может быть легко адаптировано под другое оборудование и другие задачи путем написания дополнительных модулей.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eppink A.T.J.B., Parker D.H.* // Rev. Sci. Instrum. 1997. Т. 68. № 9. С. 3477. doi 10.1063/1.1148310
2. *Wiley W.C., McLaren I.H.* // Rev. Sci. Instrum. 1955. Т. 26. № 12. С. 8. doi 10.1063/1.1715212
3. *Streibel T., Zimmermann R.* // Annual Review of Analytical Chemistry. 2014. Т. 7. С. 361. doi 10.1146/annurev-anchem-062012-092648
4. *Hudgens J.W.* // Advanced in Multi-photon Processes and Spectroscopy / Ed by *S.H. Lin*. Singapore: World Scientific, 1988. P. 171–296. doi 10.1142/9789812798503_0003
5. MCP (microchannel plate) and MCP assembly. HAMAMATSU PHOTONICS K.K., 2016. https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/MCP_TMCP0002E.pdf
6. MODBUS application protocol specification. Modbus-IDA, 2006. http://www.modbus.org/docs/Modbus_Application_Protocol_V1_1b.pdf
7. IVI-3.1: Driver Architecture Specification. 2015. http://ivifoundation.org/downloads/Architecture%20Specifications/IVI-3.1_Architecture_2015-03-09.pdf
8. The WebSocket Protocol. 2011. <https://tools.ietf.org/html/rfc6455>
9. *Hewitt C., Bishop P., Greif I., Smith B., Matson T., Steiger R.* // Proc. of the 1st annual ACM SIGACT-SIGPLAN symposium on Principles of programming languages. Boston, Massachusetts, 1973. С. 153–168. doi 10.1145/512927.512942
10. *Smith A.C., Mercer S.R.* Using the Actor Framework in LabVIEW. 2011. <https://decibel.ni.com/content/docs/DOC-18309>
11. *Park H., Miller P.J., Chupka W.A., Colson S.D.* // J. Chem. Phys. 1988. Т. 89. № 11. С. 6676. doi 10.1063/1.455340
12. *Bogomolov A.S., Dozmorov N.V., Kochubei S.A., Baklanov A.V.* // Chem. Phys. Lett. 2018. Т. 692. С. 271. doi 10.1016/j.cplett.2017.12.050