

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л. В. КИРЕНСКОГО

Препринт № 831Ф

**ЭКСПЛУАТАЦИЯ
ФУРЬЕ-РАМАН СПЕКТРОМЕТРОВ
FRA 106 И RFS 100**

методическое пособие

Крылов А. С., Втюрин А. Н., Герасимова Ю. В.

Красноярск 2005

Крылов А. С., Втюрин А. Н., Герасимова Ю. В.

Эксплуатация Фурье-Раман спектрометров FRA 106 и RFS 100. Методическое пособие. Препринт № 831 Ф.
Красноярск, Институт физики СО РАН, 2005. – 40 стр.

В методическом пособии изложены основные правила и методы эксплуатации современных Фурье-Раман спектрометров FRA 106 и RFS 100, используемых для проведения молекулярного спектрального анализа и исследования динамики решетки конденсированных сред. Пособие подготовлено на с использованием технической документации, предоставленной фирмой-изготовителем приборов (Bruker GmbH) и предназначено для научных сотрудников, аспирантов и студентов физических и физико-химических специальностей, выполняющих такие работы на базе приборного парка Центра коллективного пользования Красноярского научного центра СО РАН.

Рецензент

доктор физико-математических наук, профессор
И. Н. Флеров

© Институт физики
им. Л. В. Киренского СО РАН, 2005

Оглавление

I. Процедуры обеспечения безопасности	4
1. Меры безопасности	4
2. Излучение лазера	4
3. Излучение лампы	5
4. Электрическая мощность	6
5. Периодический осмотр	6
II. Введение в Фурье-Раман спектроскопию.....	7
III. Техническое описание.....	11
1. Nd:YAG лазер	11
Лазер с воздушным охлаждением:	11
Лазер с водяным охлаждением:	12
2. Отсек образца	13
Бокс выбора:	13
Система собирающих линз:	13
Станина установки образца:	14
Эталонный источник:	14
3. Фильтр Релея	15
4. Детектор	15
5. Набор для подготовки образцов.....	16
IV. Измерение спектра.....	17
1. Подготовка к рамановским измерениям (только для FRA 106).....	17
1. Охлаждение детектора.....	17
2. Переключение светоделиителя	17
3. Подготовка IFS 55/66/66v/88 для работы совместно с FRA 106	18
4. Электропитание Nd:YAG лазера	19
2. Подготовка к рамановским измерениям (только RFS 100).....	20
3. Приготовление образца	21
1. Установка образца в отсек образца	22
2. Выбор геометрии образца	22
3. Регулировка размера лазерного луча	23
4. Регистрация Раман-спектра.....	23
5. Помехи в спектре	25
6. Коррекция Фурье-Раман спектров	26
1. Установка эталонной лампы	26
2. Выполнение коррекции спектра	27
V. Обслуживание	28
VI. Возможные неисправности.....	29
VII. Приложение. Иллюстрации	31

I. Процедуры обеспечения безопасности

1. Меры безопасности

Персонал, управляющий FRA 106/RFS 100, должен следовать следующим правилам:

1. Никогда не отключайте защитные блокировки.
2. Никогда не снимайте крышки прибора в процессе эксперимента (за исключением крышки отсека образцов).
3. Никогда не вынимайте лазер из спектрометра и не пытайтесь самостоятельно разбирать лазер.
4. Не пытайтесь вмешиваться в работу электронных систем управления прибором до того, как проконсультируетесь со специалистом службы Bruker.
5. Ограничьте доступ в зону лазерного излучения.
6. Установите предупредительные знаки о наличии лазерного излучения.
7. Организуйте эксперимент так, чтобы он не проводился на уровне глаз.

2. Излучение лазера

В приборах FRA106/RFS100 используются лазеры Nd:YAG, испускающие интенсивное излучение в области 1.06 мкм. Мощность лазера зависит от установленной в системе модели и регулировок мощности.

Если лазер включен и излучает, то включены индикаторы подачи мощности и эмиссии. В случае неисправности может быть включен только один из индикаторов.

В процессе работы FRA106/RFS100 (все крышки на месте, отделение для образца закрыто) никакое излучение не может выйти за пределы спектрометра. Открытие крышки и отделения для образца активирует две независимые блокировки, которые выключают лазер и механически перекрывают луч. Лазер можно включить вручную или под управлением компьютера только при закрытой крышке отделения для образца.

Испускаемое Nd:YAG лазером излучение, используемое в FRA106/RFS100, невидимо глазом. При попадании в глаз энергия излучения будет передаваться прямо на сетчатку, которая может сильно повредиться. Повреждение других частей тела при попадании на них излучения зависит от уровня мощности излучаемого излучения и времени воздействия; такое воздействие может привести к серьезным ожогам. Следует избегать не только прямого воздействия лазерного излучения, но и отраженных лучей.

Обслуживание, требующее осмотра хода лучей Nd:YAG лазера, должно выполняться только специалистом службы Bruker, имеющим защитное устройство для глаз.

3. Излучение лампы

Излучение накачки ламп обычного Nd:YAG лазера содержит УФ и ИК компоненты, которые могут быть опасны для незащищенных глаз. При обычной работе пользователь предохраняется от излучения ламп корпусом лазера.

При работе может возникнуть необходимость замены ламп. Прежде, чем приступать к этому, обязательно ознакомьтесь с руководством пользования и обслуживания лазера и мерами безопасности. Не следует смотреть на излучение ламп накачки без надлежащей защиты глаз. Лампы накачки содержат газ при высоком давлении, поэтому при работе с ними всегда необходимо использовать защитные очки.

4. Электрическая мощность

Лазеры работают от источников напряжения 120 или 208 В переменного или постоянного тока. При установленных верхней и нижней защитных крышках случайное касание токоведущих проводников исключено. Не следует прикасаться к электронным системам управления или линиям подачи питания без консультаций со специалистами службы поддержки фирмы-производителя.

5. Периодический осмотр

Не реже одного раза в год, либо когда прибор подвергался неблагоприятным внешним воздействиям следует проверить его и убедиться, что все перечисленные ниже функции работают должным образом:

1. Электрическая безопасность переключателя: лазер не должен работать, если крышка отделения для образца закрыта неплотно.
2. Индикаторы эмиссии на верхней панели лазера и при подаче мощности загораются всякий раз, когда подается излучение.
3. Лазер не должен работать, если вынут ключ блока питания лазера, либо его выключатель отключен.

II. Введение в Фурье-Раман спектроскопию

Лаборатории во всем мире используют большое разнообразие аналитической техники для получения информации о неизвестных образцах. И Раман, и ИК-спектроскопия являются разновидностями колебательной спектроскопии и предоставляют уникальную информацию о каждом химическом веществе. ИК-спектроскопия широко используется в научных и промышленных лабораториях для множества применений, например, для установления молекулярной структуры вещества, определения состава и контроля качества. Возможности и применения ИК-спектроскопии сильно увеличились за последнее десятилетие в результате использования методов Фурье-преобразования. В то же время Раман-спектроскопия до сих пор остается более или менее «исследовательской» методикой. В традиционной Раман-спектроскопии, где обычно для возбуждения рассеяния используются лазеры видимой области, около 90 % образцов содержат примеси, которые вызывают сильную флуоресценцию. Интенсивность этой флуоресценции зачастую на порядки превышает сигнал рассеяния Рамана, в результате чего спектральная информация теряется.

Несколько лет тому назад было показано, что использование Nd:YAG лазера для возбуждения рамановского рассеяния значительно снижает число флуоресцирующих образцов. Причиной этого является меньшее число возможных электронных переходов на длине волны Nd:YAG лазера. Дополнительным преимуществом использования фотонов малых энергий в качестве накачки является меньшая вероят-

ность нагрева образца с последующей тепловой или фотохимической деградацией.

Фурье-Раман спектроскопия в ближней ИК области имеет и специфические сложности в дополнение к вышеуказанным преимуществам. Интенсивность линий Рамана пропорциональна 4-ой степени частоты возбуждающего излучения. Сравнение возбуждения с длиной волны 488 нм от Ar^+ лазера с возбуждением с длиной волны 1.06 мкм Nd:YAG лазера показывает, что в случае Nd:YAG лазера ожидаемое уменьшение интенсивности рассеяния – в 22.6 раза. Сигнал, сравнимый с уровнем шумов, для детекторов ближней ИК области на несколько порядков выше, чем та же величина для фотоумножителей видимой области. Фурье-Раман спектроскопия обладает «недостатками мультиплексирования», так как статистические шумы возбуждающего излучения, рассеянного и попавшего на детектор, преобразуются в шумы на всех частотах Раман-спектра.

FRA 106 был разработан дополнительно к IFS ряду FT-IR спектрометров. Для тех, кому не нужны возможности Фурье-ИК спектроскопии, доступна автономная Фурье-Раман установка RFS. Эта аппаратура спроектирована так, чтобы преодолеть технические проблемы Фурье-Раман техники.

Мощность возбуждающего излучения Nd:YAG лазера может быть увеличена по сравнению с лазерами видимого диапазона, так как большинство веществ не поглощают на этой частоте. Оптическое пропускание интерферометра, используемого в Фурье-Раман спектроскопии, по крайней мере на порядок выше, чем у дисперсионного спектрометра. Увеличение чувствительности – это результат мультиплексирования при Фурье-спектроскопии. Мультиплексирование не понижает дробовой шум сам по себе, но уменьшает собственные шумы де-

тектора. Дополнительный шум, обусловленный использованием твердотельного детектора ближнего инфракрасного диапазона, компенсируется благодаря мультиплексированию. Использование малошумящих детекторов позволяет снизить шумы еще сильнее. Чтобы избежать «недостатков мультиплексирования» Фурье-Раман спектроскопии, в FRA 106/RFS 100 использован эффективный механизм подавления рассеянного лазерного излучения.

Отсек, куда помещается образец, оборудован опорным источником и всей необходимой оптикой для сбора рассеянного излучения под 90° и 180° . Этот отсек примыкает к передней части FRA 106/RFS 100, что обеспечивает удобный доступ к площадке, на которой устанавливается образец. Предварительно настроенные сменные линзы и площадки для образцов обеспечивают быструю настройку для решения большинства спектроскопических задач. Фирма постоянно разрабатывает новые методики подготовки образцов и специальные приспособления.

Фурье-Раман установка FRA 106 непосредственно подключается к Фурье-ИК спектрометру фирмы Bruker, и контролируемое компьютером зеркало позволяет переключаться между Раман и ИК режимами. Прибор RFS 100 специально спроектирован для Фурье-Раман спектроскопии.

Дополнительные материалы о Фурье-Раман спектроскопии можно найти в следующих источниках:

1. T. Hirschfeld, E. R. Schildkraut. In “Laser Raman Gas Diagnostics”. Plenum, New York, pp. 379–388 (1974).
2. T. Hirschfeld. *Appl. Spectrosc.* 30, 68 (1976).
3. T. Hirschfeld. In “Fourier Transform Infrared Spectroscopy”. E. Ferraro, ed. Academic Press, New York, p. 193 (1979).
4. G. W. Chantry e. a. *Nature* 203, 52 (1964).

5. T. Hirschfeld, B. Chase. *Appl. Spectrosc.* *40*, 133 (1986).
6. B. Chase. *Anal. Chem.* *59*, 881A (1987).
7. M. Fujiwara, H. Hamaguchi, M. Tasumi. *Appl. Spectrosc.* *40*, 137 (1986).
8. J. R. Rabolt e. a. *Appl. Spectrosc.* *41*, 721 (1987).

III. Техническое описание

Прибор FRA 106 (рис. 1) присоединяется к спектрометру IFS и использует его Фурье-ИК интерферометр. Необходимым условием для подключения FRA 106 к спектрометру является его способность работать в ближнем ИК диапазоне, также необходимо наличие CaF_2 или кварцевого светоделиителя в дополнение к эмиссионному порту (W108/x) и параллельно выходному лучу (W107/x). FRA 106 содержит все другие компоненты, требуемые для Фурье-Раман спектроскопии.

RFS100 является автономным Фурье-Раман спектрометром, его стандартная конфигурация полностью укомплектована для Фурье-Раман измерений (рис. 2).

1. Nd:YAG лазер

Существуют системы безопасности, которые защищают пользователя от воздействия лазерного излучения при работе:

1. Электрический выключатель отключает питание лазера при открытии когда крышки отсека с образцом.
2. Механический затвор внутри отсека с образцом блокирует излучения лазера, когда крышка отсека открыта.

Лазер с воздушным охлаждением:

Стандартный лазер (для систем, разработанных после 1991 г.) – это Nd:YAG лазер с воздушным охлаждением и светодиодной накачкой, с максимальной выходной мощностью 350 мВ. По заказу могут поставляться лазеры большей мощности. Лазер присоединяется с зад-

ней стороны в FRA 106/ RFS 100 и имеет собственный источник питания (работающий от сети 110 В или 220 В переменного тока).

Лазер может включаться и выключаться программно; уровень мощности может подстраиваться с помощью потенциометра на передней панели блока питания лазера. Выходная мощность (в %) отображается на мониторе управляющего компьютера. Мощность лазера в милливаттах, соответствующая заданным процентам от максимума, устанавливается при калибровке прибора и записывается программным обеспечением. Калибровка выполняется специалистом службы Bruker во время настройки прибора. Для RFS 100 и некоторых конфигураций FRA 106 выходная мощность лазера контролируется непосредственно и выводится на экран управляющей программы.

Лазер подсоединен к задней стороне FRA 106/ RFS 100. Излучение лазера проходит через оптическую систему прибора в отсек образца, находящийся в передней части прибора. Система допускает подсоединение дополнительного предупреждающего индикатора, предупреждающего о наличии лазерного излучения. Этот дополнительный индикатор может быть размещен в непосредственной близости основного модуля спектрометра (например, на ее внешней стороне).

Подробная спецификация лазера приводится в его руководстве пользователя.

Лазер с водяным охлаждением:

В системы FRA 106, разработанные до 1991 г., комплектовались Nd:YAG лазерами с водяным охлаждением и ламповой накачкой, с максимальной выходной мощностью 5 В. Для охлаждения может использоваться проточная вода либо система рециркуляции. В этом случае лазер также присоединяется с задней стороны FRA 106, а оптиче-

ская система обеспечивает подачу излучения в отсек с образцом. Уровень мощности накачки контролируется отдельным блоком питания лазера. Подробности спецификации также приводятся в руководстве пользователя лазера.

2. Отсек образца

Отсек образца включает бокс выбора образца, систему собирающих линз, станину установки образца и эталонный источник (рис. 3).

Бокс выбора:

Бокс выбора включает первичный фильтр (который пропускает только 1.064 мкм излучение. Nd:YAG лазера) и оптические элементы, установленные на трех скользящих рычагах и позволяющие выбрать 90° или 180° геометрию рассеяния и отрегулировать размер пучка накачки на образце. Обычно используется для фокусировки луча используется линза с $f = 150$ мм, которая фокусирует лазерный луч в пятно диаметром около 100 мкм. Наличие дополнительных гнезд обеспечивает возможность установки других оптических элементов. Окно в передней части бокса дает возможность подсоединить измеритель мощности излучения или подвести оптоволоконный кабель. Имеется другая верхняя крышка бокса, которая дает возможность использовать дополнительные поляризационные устройства..

Система собирающих линз:

Система собирающих линз включает из AR-покрытую сферическую линзу, зафиксированную в механической оправе. Прямо перед ней установлена маленькая управляющая призма. При сборке призма настраивается так, чтобы обеспечить горизонтальное падение луча

Nd:YAG лазера на образец. При необходимости ее можно подстроить, ослабив 4 болта в передней части механической оправы. После этого призму можно подвинуть, поворачивая ее держатель с помощью специального ключа, входящего в комплект подготовки образцов.

Система собирающих линз может заменяться на другую с иным фокусным расстоянием и расстоянием до образца. Для того, чтобы снять систему, крепежное кольцо нужно повернуть по часовой стрелке до совмещения маркировочных красных точек. После этого линзу можно вынуть. Рекомендуется предварительно снять также станину установки образцов, чтобы избежать повреждения линз. Для того, чтобы установить другую систему собирающих линз, необходимо стоящую на ней маркировочную красную точку совместить с красной точкой на установочном гнезде. После поворота кольца против часовой стрелки кольца система будет зафиксирована.

Станина установки образца:

Станина образца устанавливается на оптический рельс. Его можно легко снять, потянув крепежный рычаг вниз и поднимая ее с рельса. При этом необходимо следить за сохранностью оптических деталей.

Настройка установки станины производится фирмой-изготовителем. В стандартной поставке для настройки условий наблюдения может настраиваться только положение станины на оси z. При необходимости по требованию могут поставляться другие станины, удовлетворяющие разнообразным требованиям эксперимента.

Эталонный источник:

Эталонный источник используется для измерения аппаратного отклика FRA 106/ RFS 100. Кроме этого он может использоваться как

источник сигнала для настройки интерферометра или калибровки ZPD прибора (zero path difference – нулевая разность хода), если рамановский сигнал слишком мал или отсутствует. Эталон может подключаться или отключаться с контрольной панели Раман-спектрометра FRA 106, или выбором «Эталонного источника» (Reference Lamp) в установках параметров управляющей программы RFS 100.

3. Фильтр Релея

Для удаления линии релеевского рассеяния прежде, чем рассеянное излучение попадет на детектор, используется вторичный фильтр. Бокс фильтра изолирован, обезвожен, и предустановлен фирмой-изготовителем.

4. Детектор

Стандартный детектор (D 418) с боковым окном совместно с предусилителем установлен на опоре типа «ласточкин хвост», которая плавно вдвигается в соответствующее крепление. Этот детектор работает при комнатной температуре и не требует криогенного охлаждения.

Большинство приборов снабжаются высокочувствительным детектором D 418-S, который монтируется в нижней части сосуда Дьюара, выступающего в верхней части основного модуля прибора. Электрические контакты этого детектора расположены в верхней части сосуда Дьюара. Этот детектор специально предназначен для регистрации слабых световых потоков и в спектроскопии пропускания обычно не применяется. Детектирующий свет элемент и предусилитель охлаждаются азотом для повышения чувствительности. Чтобы

снизить влияние рассеянного излучения, окно сосуда Дьюара детектора пропускает излучение только ниже $11\,750\text{ см}^{-1}$.

Для правильной работы прибора безусловно необходимо, чтобы постороннее излучение, не связанное с рамановским рассеянием, не попадало на детектор. Поэтому все источники излучения внутри спектрометра (глобары, источники ближнего ИК и т. п.) должны быть отключены и все крышки отсека для образца закрыты.

5. Набор для подготовки образцов

Приборы FRA 106 и RFS 100 снабжаются стандартным набором для подготовки образцов. Комплектация набора со временем изменяется. Набор включает:

- несколько кювет для твердых тел;
- воронка и уплотняющий стержень для заполнения кювет;
- держатели для кювет ЯМР, капилляров и пробирок определения точки плавления;
- стандартный образец серы;
- стандартный образец нейлона;
- алюминиевое зеркало;
- зеркальная кварцевая кювета с держателем;
- разнообразные устройства настройки и регулировки;
- отражатель белого света.

IV. Измерение спектра

1. Подготовка к рамановским измерениям (только для FRA 106)

1. Охлаждение детектора

Высокочувствительный рамановский детектор D418-S должен охлаждаться до температуры жидкого азота. Рекомендуется носить защитные очки и предохранительные перчатки для предотвращения прямого попадания жидкого азота. Чтобы залить детектор азотом, снимите крышку на сосуде Дьюара, установите специальную воронку и налейте жидкий азот. При этом необходимо соблюдать предосторожности, чтобы избежать обледеневания контактов на крышке дьюара. После заполнения, установите крышку на место убедитесь, что свет под нее не проникает.

Охлаждение детектора до рабочей температуры может занять до часа. Включите 24 В переключатель на основном модуле прибора, чтобы подать на детектор питание. Чтобы избежать переполнения и повреждения детектора, не забудьте выключить все ИК источники перед проведением измерений рамановского спектра.

2. Переключение светоделителя

IFS 55: Снимите светоделитель ближнего ИК с интерферометра, используя его корпус. Вставьте корпус светоделителя ближнего ИК (CaF_2) внутрь корпуса интерферометра и опустите светоделитель в интерферометр. Благодаря специальной конструкции интерферометра

в этом приборе никакая перенастройка после смены светоделителя не требуется.

IFS 66/66v/88: Начните со стандартной конфигурации системы для ближнего ИК диапазона. Выключите сканер. Снимите светоделитель ближнего ИК (KBr) и уберите его в соответствующее место хранения (т. е. в сушильный шкаф). Вставьте светоделитель CaF₂. Включите сканер, войдите в меню настройки и выполните авторегулировку. Начальную регулировку светоделителя следует выполнять, используя ИК интерферограммы четкого контура центрального пика. (Не следует пользоваться для этого широкими интерферограммами рамановских линий.) После того, как интерферометр настроен, пиковая амплитуда должна быть сопоставима с величинами, полученными при установке и запуске прибора. Запишите позицию центрального пика (ZPD), используя специальную кнопку «Save peak pos.». IFS 66/66v/88 сейчас готов для конфигурирования под рамановские измерения.

3. Подготовка IFS 55/66/66v/88 для работы совместно с FRA 106

Для IFS 66,66v, и 88 выключите источник ИК излучения (в IFS 55 это выполняется автоматически). Загрузите файл с параметрами эксперимента. Если файла параметров нет, создайте файл рамановского эксперимента, используя следующие параметры установок программного пакета OPUS

Results spectrum: Raman

Source: Raman/emission

Measurement channel: Raman

Detector: Raman

Scanner velocity: 4; 5kHz

Gain switch gain: OFF

Acquisition mode: Double sided, forward backward

Start frequency for file (Raman): 3500

End frequency for file (Raman): 50 (либо –2000)

Phase correction mode: Power

Apodization function: Blackman – Harris 3 or 4 term

Для получения сигнала необходимо включить эталонную лампу. См. раздел IV 3.6.1 «Регулировка эталонной лампы». Включите переключатель 6 В на передней панели прибора. После того, как детектор охладится, выберите режим настройки. Станина прибора будет сконфигурирована в соответствии с установленными параметрами, после чего будет отображен сигнал эталонной лампы. Интерферограмма и спектр эталонной лампы должны соответствовать показанным на рис. 4 и 5, соответственно. После этого можно выполнить точную автонастройку интерферометра, чтобы оптимизировать величину оптического сигнала рамановского спектрометра.

4. Электропитание Nd:YAG лазера

Для лазера с воздушным охлаждением:

Поверните ключ запуска блока питания лазера в положение ON. После однократного нажатия на кнопку Reset должно появиться излучение.

Для лазера с водяным охлаждением:

Включите основной блок питания. Лазер может работать либо в режиме постоянного тока, либо в режиме постоянного напряжения. Управление блоком питания лазера подробно описано в руководстве пользователя.

2. Подготовка к рамановским измерениям (только RFS 100)

Поскольку RFS 100 специально предназначен для получения Фурье-Раман спектров, для него требуется минимальная подготовка. Следуйте указаниям по охлаждению детектора (раздел IV.1.1, питание 24 В контролируется автоматически) и подключению Nd:YAG лазера (раздел IV.1.4), как описано выше для FRA 106. В RFS 100 контроль лазера, эталонного источника и детектора осуществляется программно. Для настройки отражателей эталонного источника см. раздел IV.3.6.1. Для проверки сигнала эталонной лампы загрузите соответствующий набор экспериментальных параметров (например WTLIGHT; этот набор может меняться от прибора к прибору). Если готовый набор параметров отсутствует, создайте whtlght эксперимент, используя следующие параметры установок OPUS:

Результаты спектра: Раман

Источник: Эталонная лампа

Канал измерения: Передний

Детектор: Ge диод

Скорость сканирования: 4; 5кГц

Переключатель усиления (gain): Выкл (OFF)

Режим сбора данных: Двусторонний, вперед и назад

Начальная частота для файла (Раман): 3500

Конечная частота для файла (Рамана): 50 (или -2000)

Режим коррекции фазы: по питанию (power)

Функция аподизации: Blackman-Harris 3 или 4 слагаемых.

Войдите в режим настройки и запишите сигнал эталонной лампы. Сравните полученную интерферограмму и спектр с показанными на рис. 4 и 5.

Перед тем, как перейти к записи рамановского спектра, загрузите стандартный набор параметров Raman. Если он отсутствует, создайте его, используя параметры установок OPUS:

Результаты спектра: Раман

Источник: Nd:YAG лазер

Канал измерения: Передний

Детектор: Ge диод

Скорость сканирования: 4; 5кГц

Переключатель усиления (gain):.Выкл (OFF)

Мощность лазера: 100 мВт (начальное значение, которое можно изменить в режиме настройки)

Режим сбора данных: Двусторонний, вперед и назад

Начальная частота для файла (Раман): 3500

Конечная частота для файла (Рамана): 50 (или -2000)

Режим коррекции фазы: по питанию (power)

Функция аподизации: Blackman-Harris 3 или 4 слагаемых.

3. Приготовление образца

Как правило, Фурье-Раман спектроскопия требует минимальной подготовки образца. Главная задача этой подготовки – обеспечить максимальное количество исследуемого вещества в фокусе лазерного луча и собирающей линзы. Порошкообразные образцы можно поместить внутрь маленьких кювет из алюминия или нержавеющей стали. Несколько кювет для образцов, воронка и маленький алюминиевый плунжер содержатся в наборе для подготовки образцов. Образец должен быть помещен внутрь кюветы, ее отверстие должно быть заполнено доверху, поверхность порошка – выровнена.

Для жидких образцов можно использовать стандартные кюветы ЯМР, капилляры и кварцевые кюветы, в комплекте с имеющимися

держателями. Любой стеклянный контейнер может использоваться как держатель образца, однако результат измерений будет зависеть от интенсивности рассеяния. Многие стекла могут флуоресцировать в области 1.06 мкм, что будет препятствовать наблюдению рамановских линий. Как правило оптически плоские поверхности прозрачных в ближней ИК области кварцевых кювет идеальны для получения спектров жидкостей. Кварц может сам вносить вклад в спектр Фурье-Рамана (рис.6), но его полосы можно впоследствии удалить при последующей обработке спектра.

1. Установка образца в отсек образца

Поднимите крышку отсека. Станина образца установлена на оптическом рельсе. Поворотом микрометрического винта можно двигать образец относительно фокуса лазера/линзы. Поверните микрометрический винт и установите станину в нулевое положение. Поместите образец в V-образный желоб так, чтобы его поверхность была направлена к объективу. (В RFS 100 имеется белая подсветка, что облегчает регулировку образца. Осторожно внесите в отсек держите маленькое зеркало, так, чтобы на образце можно было наблюдать световое пятно. Поверните микрометрический винт так, чтобы сфокусировать световой пучок на образце.) Закройте крышку отсека образца.

2. Выбор геометрии образца

Спектры большинства образцов можно получить, используя 180°-градусную геометрию рассеяния (рассеяние назад), то есть луч лазера падает на ту же поверхность образца, откуда собирается рассеянное излучение. Эта геометрия рассеяния малочувствительна к слабым отклонениям от осей и хорошо приспособлена к геометрии интерферо-

метра (Фурье-спектрометры используют круговое отверстие, в отличие от щели, которую используют в решеточных приборах). Чтобы установить геометрию рассеяния назад, вдавите внутрь рычаг с указателем «180°».

90°-градусную геометрию можно использовать для исследования жидких и твердых образцов в стеклянных кюветах с тонкостенной нижней поверхностью. Чтобы обеспечить эту геометрию рассеяния, выдвиньте рычаг с указателем «180°» (при этом поворотная призма выйдет из лазерного луча) и задвиньте рычаг с указателем «90°» – в результате луч будет направлен на образец снизу.

3. Регулировка размера лазерного луча

Размер лазерного луча, падающего на образец и возбуждающего рассеяние, может плавно регулировать движущейся линзой, расположенной в правой части отсека образца. Втапливая рычаг, введите линзу в лазерный луч – получающееся в результате световое пятно имеет диаметр менее 0.1 мм. Если выдвинуть рычаг, пятно расфокусируется, и его диаметр будет около 1 мм. Хотя максимальный спектральный сигнал наблюдается, когда лазер сфокусирован, расфокусировка лазера может быть полезна, если образец перегревается в лазерном луче.

4. Регистрация Раман-спектра

До начала измерений рекомендуется проверить регулировку спектрометра и его эксплуатационные параметры на стандартных образцах, которые поставляются вместе с прибором. Спектры стандартных серы и нейлона показаны на рис. 7 и 8. Необходимо сравнить дос-

тигаемое при измерении соотношение сигнал/шум с данными, полученными при настройке прибора.

После установки параметров прибора и установки образца, откройте в управляющей программе окно юстировки (align screen). Никакой сигнал не будет наблюдаться до тех пор, пока лазерное излучение не попадет на образец. Медленно увеличивайте мощность лазера до тех пор, пока на экране не появится интерферограмма. Выберите опцию «центральный пик» (centre peak) или используйте функцию «расширение экрана» (expand display), чтобы получить увеличенное изображение интерферограммы. Рамановские интерферограммы по форме значительно отличаются от интерферограмм ИК спектров, и максимальная интенсивность центрального пика здесь не всегда желательна. Зачастую яркий центральный пик здесь указывает лишь на присутствие широкополосного диффузного рассеяния (т. е. флуоресценцию или нагрев образца). Чтобы определить, как образец реагирует на изменение мощности лазера, выберите опцию «Показать спектр» (Show spectrum). При этом на экране будет отображаться преобразованный Раман-спектр в реальном времени.

Отрегулируйте мощность лазера и положение образца для получения оптимального качества спектра. Бесцветные и прозрачные твердые и жидкие образцы могут, как правило, выдержать большую плотность мощности лазера, чем цветные или черные образцы. Для того чтобы избежать возможного повреждения образца, не рекомендуется превышать уровень мощности более того, что необходимо для получения удовлетворительной интенсивности спектра. Положение образца можно отрегулировать, используя ручку на передней стенке отделения для образца. Просто вдавите ее внутрь отсека и, поворачивая ее, подрегулируйте положение образца. Когда спектр станет оптималь-

ным, выйдите из окна юстировки (align screen). Сейчас вы готовы выполнять измерения. Поскольку Раман-спектроскопия является эмиссионным методом, замер фонового спектра не требуется. Начните измерения, выбрав в меню «Начало измерения образца» (Start sample measurement).

5. Помехи в спектре

Существует два эффекта, которые могут затруднять запись Раман-спектра: флуоресценция и нагревание.

Флуоресценция проявляется как широкая полоса или интенсивный фон, наблюдаемый во всем регистрируемом диапазоне спектра (см. рис. 9, 10). Большое число фононов, порождаемые этим эффектом, может привести к перегрузке детектора или, по крайней мере, скрыть полезный сигнал.

Нагревание проявляется как широкий хвост кривой излучения абсолютно черного тела, интенсивность которого растет в области большой рамановских сдвигов частоты (рис. 11). Влияние нагревания можно снизить одним из следующих способов:

- использовать расфокусированный луч лазера;
- уменьшить мощность лазера;
- охлаждать образец;
- использовать образцы, диспергированные в матрице (например – KBr);
- вращать образец в лазерном луче.

Флуоресценцию иногда можно понизить очисткой образца или обесцвечиванием его, используя лазерное возбуждение.

Еще одним источником помех может быть наличие водяных паров в спектрометре. Заметное влияние может оказывать поглощение рассеянного ИК излучения парами воды. Положение этих полос поглощения показано на рис. 12. Избыток водяных паров можно устранить, непрерывно очищая спектрометр (IFS 66, 88) или прочищая его и сохраняя герметически закрытым и высушивая (IFS 55 и RFS 100).

6. Коррекция Фурье-Раман спектров

Поскольку Раман-спектроскопия является эмиссионным методом, она не требует замеров фона при получении спектра. Однако интенсивность полос в спектре может зависеть от величины отклика прибора на данной частоте рассеяния. Для того, чтобы скорректировать интенсивности полос, необходимо сгенерировать кривую спектрального отклика прибора. Если вы используете спектр только для количественной информации, такая коррекция не требуется. Однако, если необходимо сравнить спектр с существующими базами данных (содержащими Фурье-Раман либо обычные рамановские спектры) или произвести качественный анализ, коррекция отклика прибора становится необходимой.

Программное обеспечение OPUS содержит функцию обработки спектра, которая производит такую коррекцию. Для того, чтобы ее использовать, необходимо предварительно получить спектр излучения вольфрамовой лампы. Чтобы подготовить прибор для получения этого эталонного спектра см. раздел IV.

1. Установка эталонной лампы

Укомплектованный отражатель, состоящий из двух частей, поставляется в составе стандартного набора подготовки образцов.

Крышка отражателя вставляется внутрь отверстия держателя лампы. Для этого необходимо ослабить винт в верхней части отверстия, вставить крышку и затянуть винт. Включите лампу (для этого на FRA 106 включите переключатель 6 В на модуле управления; на RFS 100 установите «Эталонная лампа» (Reference lamp) в качестве источника). Вставьте второй отражатель в держатель образца и отрегулируйте положение эталонной лампы так, чтобы свет от нее падал на второй отражатель. Перед тем, как начать накопление спектра лампы, зайдите в меню настройки и проверьте, что сигнал не превышает допустимое значение (32 768 отсчетов). Значение сигнала можно записать для сравнения в будущем.

2. Выполнение коррекции спектра

Существенно, чтобы спектр эталонной лампы измерялся при тех же параметрах настройки прибора, что и корректируемый спектр. Также желательно, чтобы отношение сигнал/шум спектра лампы было лучше, чем отношение сигнал/шум спектра образца, для того, чтобы процедура корректировки не вносила дополнительных шумов. Следовательно, предполагается, что спектр лампы будет получен в результате, по меньшей мере, 100 сканирований.

Проведите измерение спектра лампы и сохраните его под легко распознаваемым именем. После этого можно выполнять коррекцию Раман-спектра. Полное описание процедуры коррекции приведено в руководстве OPUS. Температура нити накала эталонной лампы 3000 К.

V. Обслуживание

Регулярно проверяйте автоматику обеспечения безопасности эксплуатации FRA 106/ RFS 100 (см. раздел I.5).

Если время удержания температуры сосуда Дьюара на детекторе сигнала уменьшилось, необходимо произвести его откачку.

Откачка сосуда Дьюара детектора

Клапан откачки поставляется вместе с детектором; с ним имеется инструкция по его установке. Если в лаборатории имеется вакуумный насос, вы можете снять детектор и откачать сосуд Дьюара самостоятельно. Если нет, свяжитесь с ближайшим офисом Bruker, чтобы выполнить откачку. Сосуд Дьюара детектора должен откачиваться до вакуума 10^{-5} Торр.

Следите, чтобы на защитные окна и другие части отсека образцов на попадали частицы образца.

Различные типы Nd:YAG лазеров могут требовать разных операций по их обслуживанию.

Лазеры с воздушным охлаждением: как правило, не требуют обслуживания.

При использовании лазеров с водяным охлаждением: следите, чтобы вода, используемая для охлаждения, не содержала механических примесей или других загрязняющих веществ. В любом случае – смотрите руководство по эксплуатации лазера.

VI. Возможные неисправности

При возникновении проблем:

1. Убедитесь, что поворотные зеркала установлены правильно и выбран соответствующий канал детектора. Обычно остаточное отражение регулирующего He-Ne лазера интерферометра можно наблюдать в точке установки образца (только для FRA 106). Его наличие подтверждает правильность установки зеркал. Чтобы убедиться в правильном выборе детектора, используйте эталонную лампу.
2. Удостоверьтесь, что поворотные призмы лазерного луча в отсеке для образца установлены правильно. В позиции «выключено – out», управляющие рычаги должны плотно фиксироваться в соответствующих положениях. Допустимо вытянуть рычаги чуть дальше, хотя это может привести к частичной блокировке лазерного луча.
3. Проверьте, что питание детектора включено, и детектор не перегружен из-за чрезмерной внешней засветки. Если детектор перегружен, он не будет регистрировать никакого сигнала. Проверьте, что все источники ИК излучения выключены и все крышки FRA 106/ RFS 100 установлены правильно. Возможно, что тепловое переизлучение или флуоресценция от образца настолько сильны, что перегружают детектор даже когда лазер работает при низкой выходной мощности. Чтобы исключить такую ситуацию, расфокусируйте лазер (выдвигая рычаг установки линзы) и проследите, не появится ли сигнал.

4. Измерьте шумы детектора путем записи спектра с выключенным лазером. Сравните отношение сигнал/шум со спектром, записанным в процессе настройки прибора.
5. Проверьте работу прибора с эталонными образцами серы и нейлона, используя те же экспериментальные условия, что и при настройке прибора.
6. В случае FRA 106 проверьте, что базовый прибор IFS выполняет требования спецификации. Сравните его работу со спектрами, записанными при установке. Проверьте, что в интерферометре установлен соответствующий светоделитель.

Если устранить проблему не удастся, обратитесь к местному представителю Bruker.

VII. Приложение. Иллюстрации

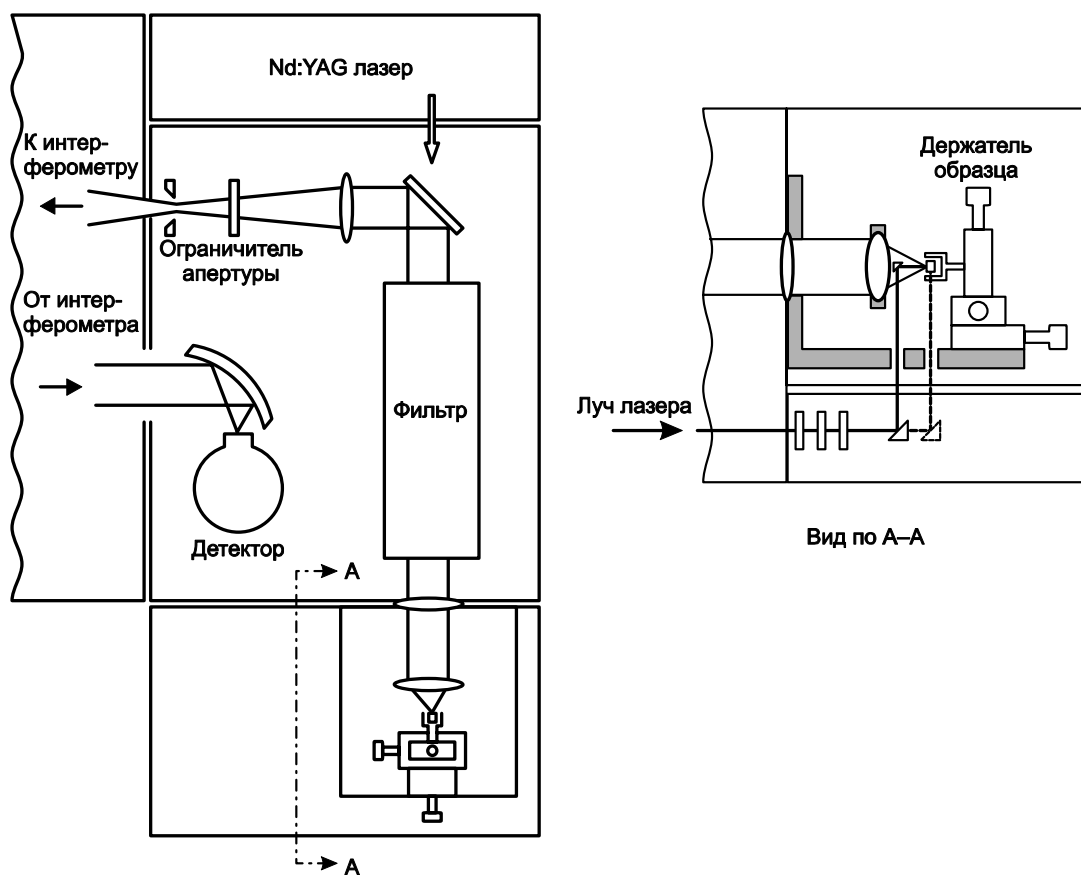


Рис. 1. Оптическая схема FRA 106.

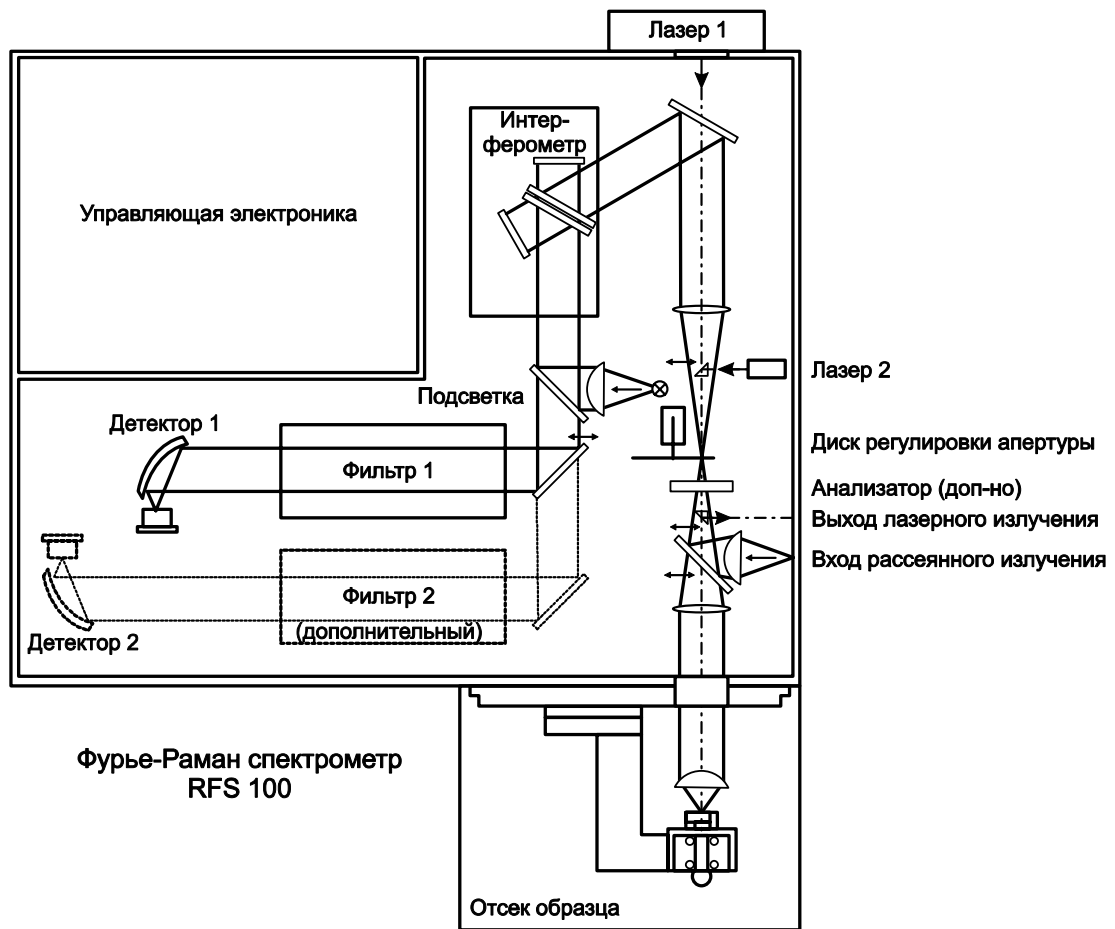


Рис. 2. Оптическая схема FRS 100.

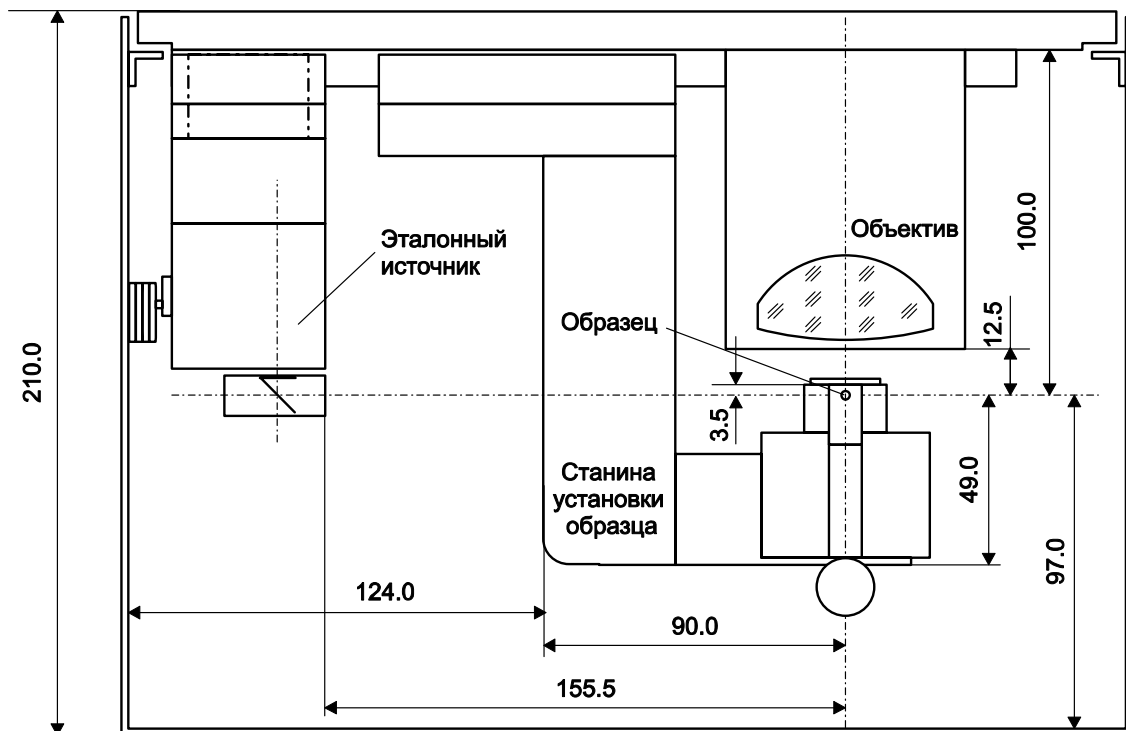


Рис. 3. Отсек образцов FRA106/FRS 100.
Все размеры – в миллиметрах.

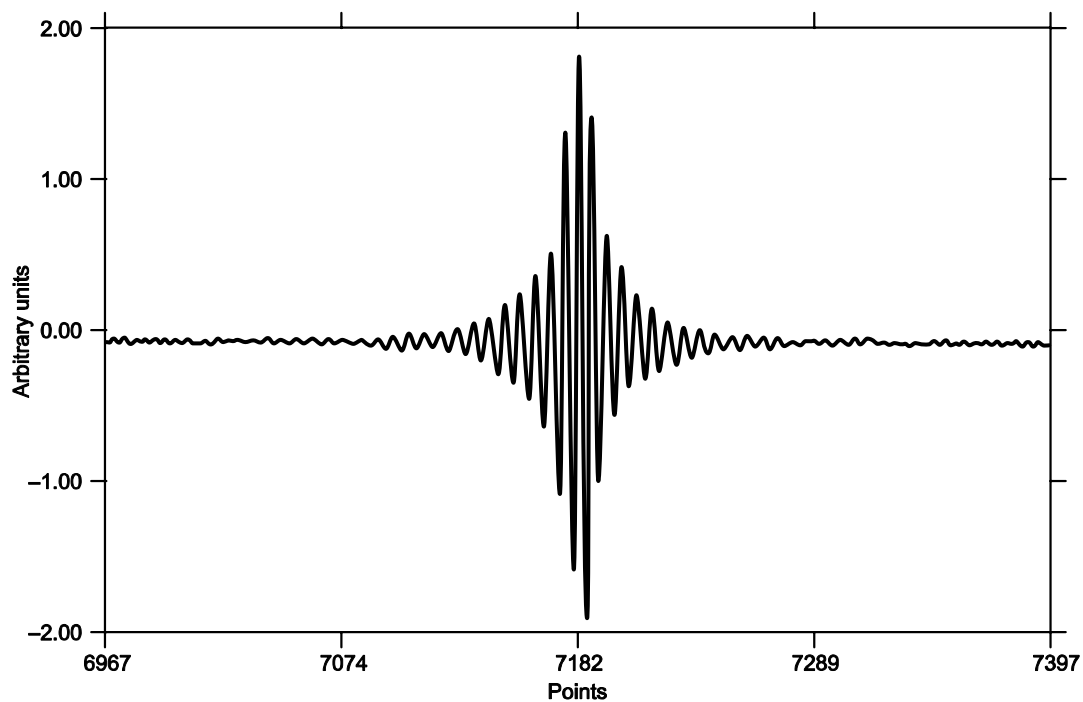


Рис. 4. Интерферограмма сигнала эталонной лампы.

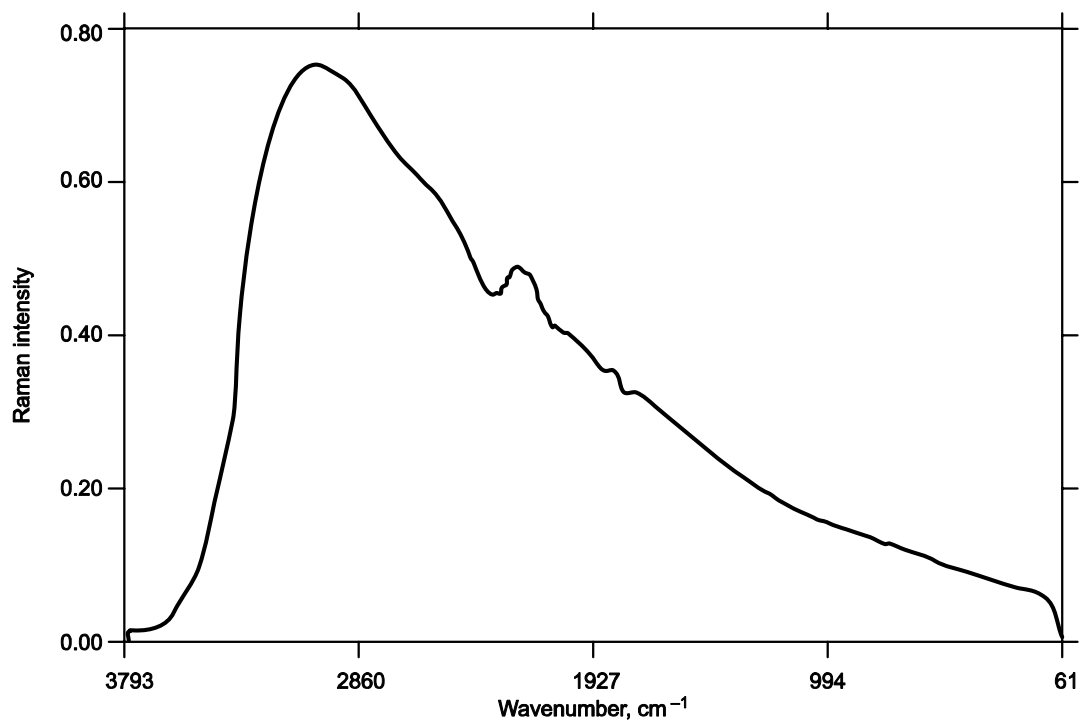


Рис. 5. Преобразованный спектр эталонной лампы.

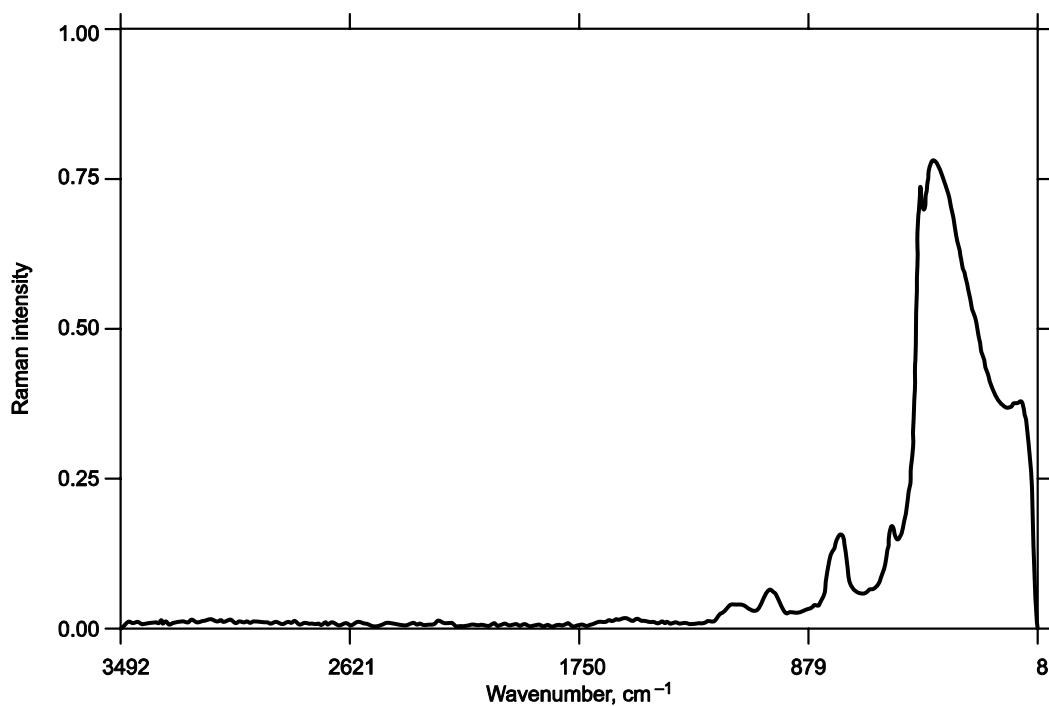


Рис. 6. Фурье-Раман спектр пустой кварцевой кюветы, входящей в стандартный комплект поставки приборов.

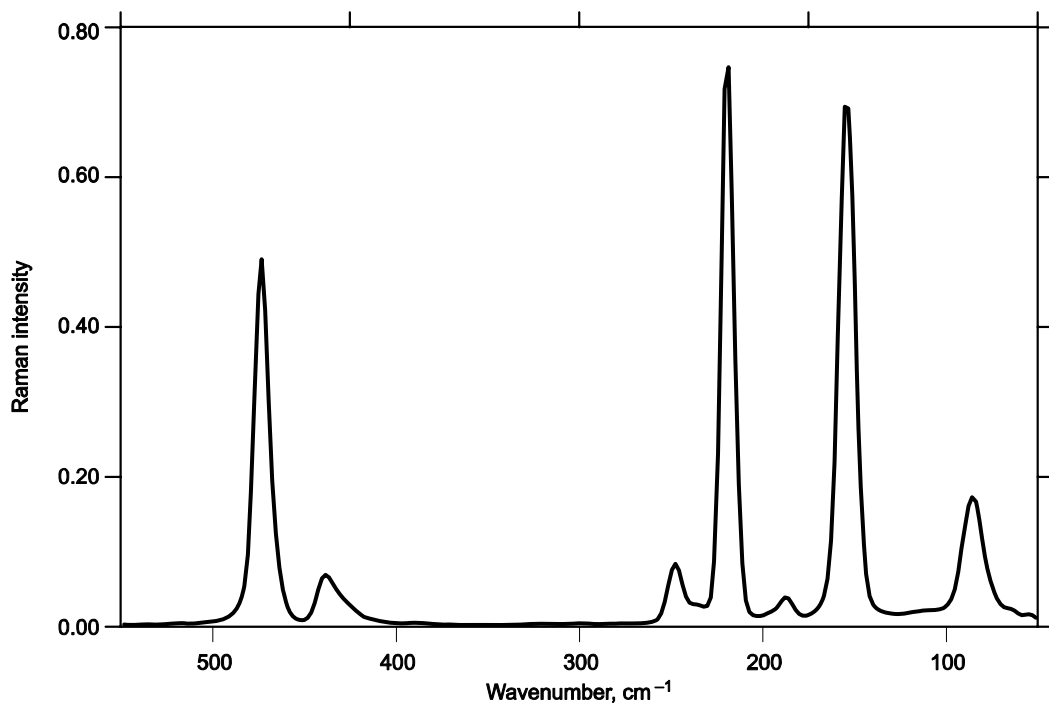


Рис. 7. Фурье-Раман спектр стандартного образца серы.

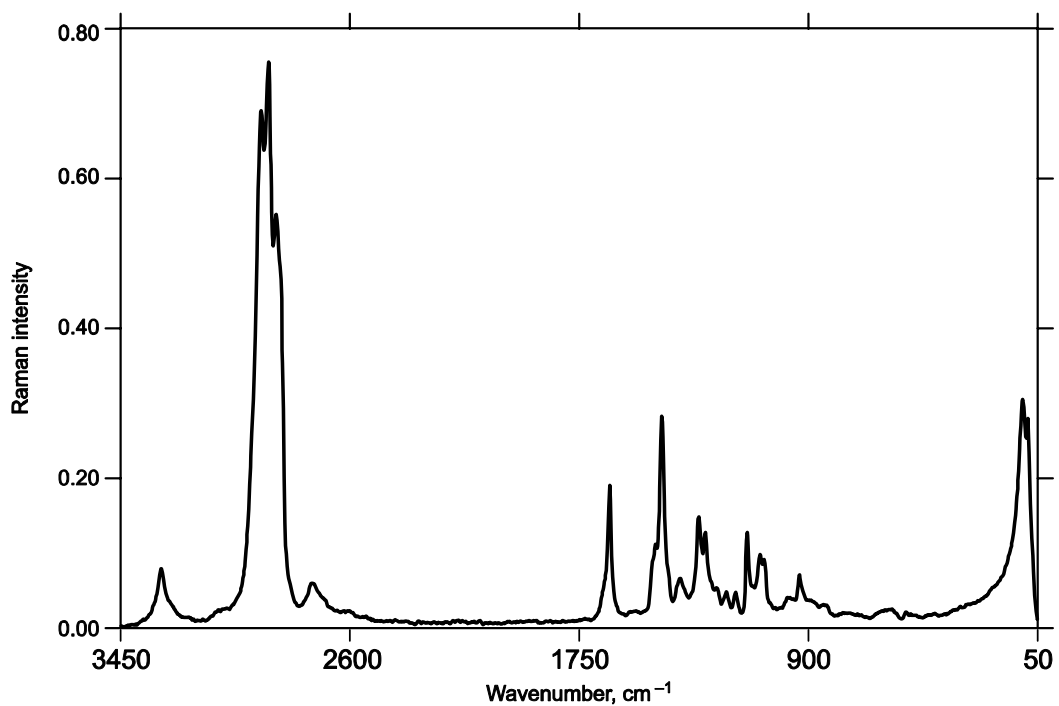


Рис. 8. Фурье-Раман спектр стандартного образца нейлона с зеркалом, установленным позади образца.

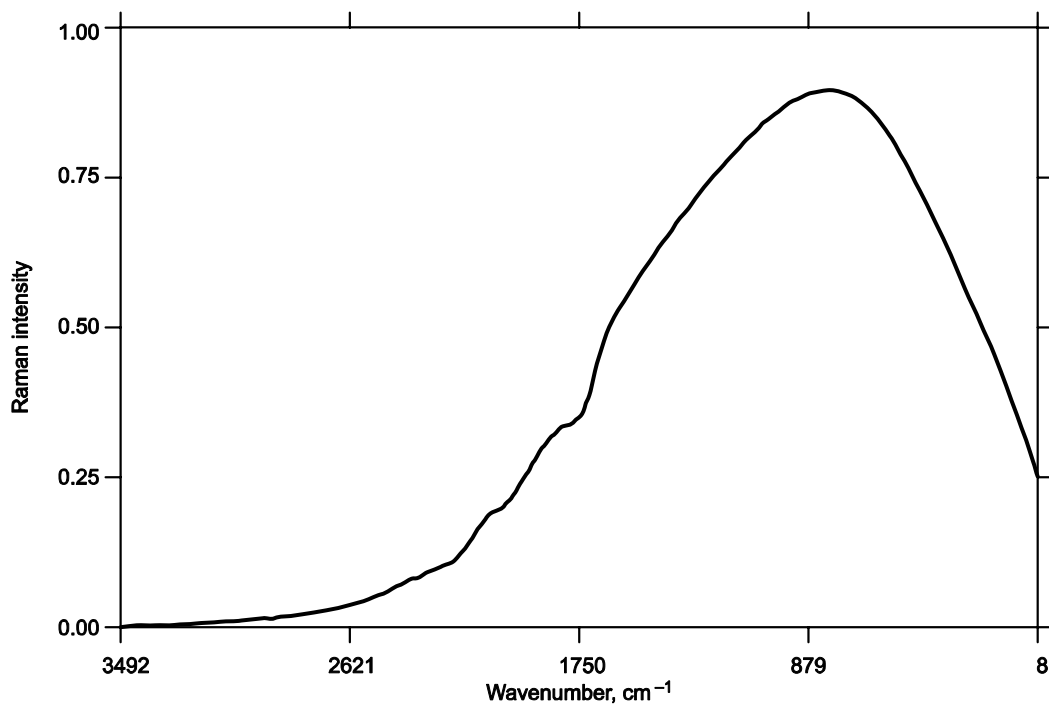


Рис. 9. Фурье-Раман спектр флуоресценции стеклянной пробирки.

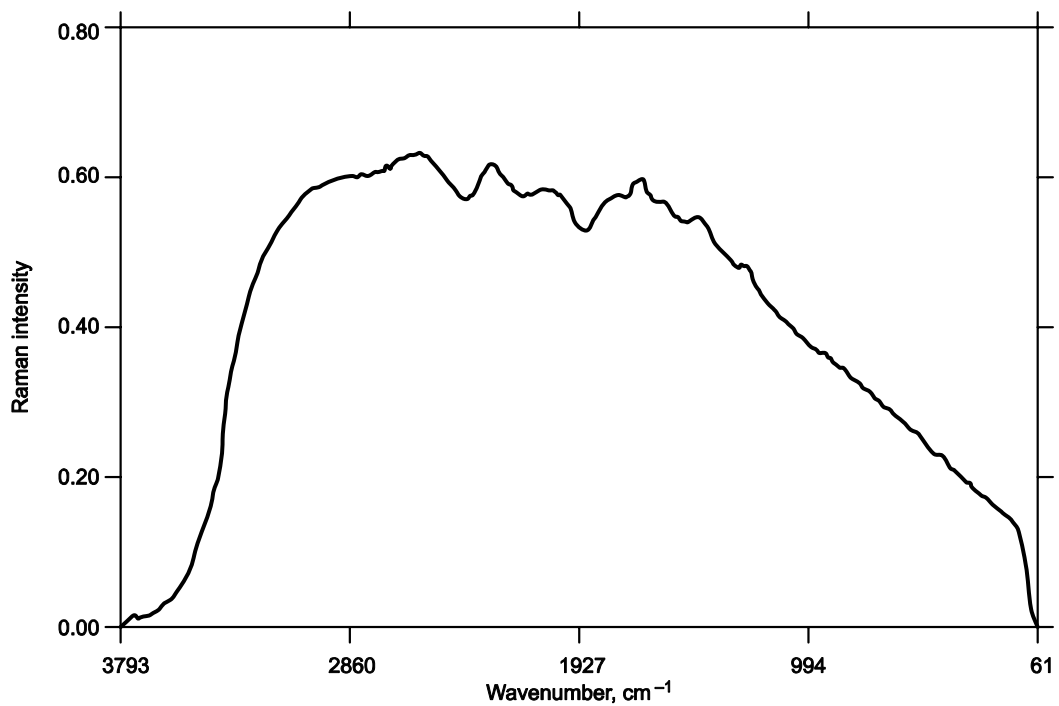


Рис. 10. Типичный Фурье-Раман спектр флуоресценции.

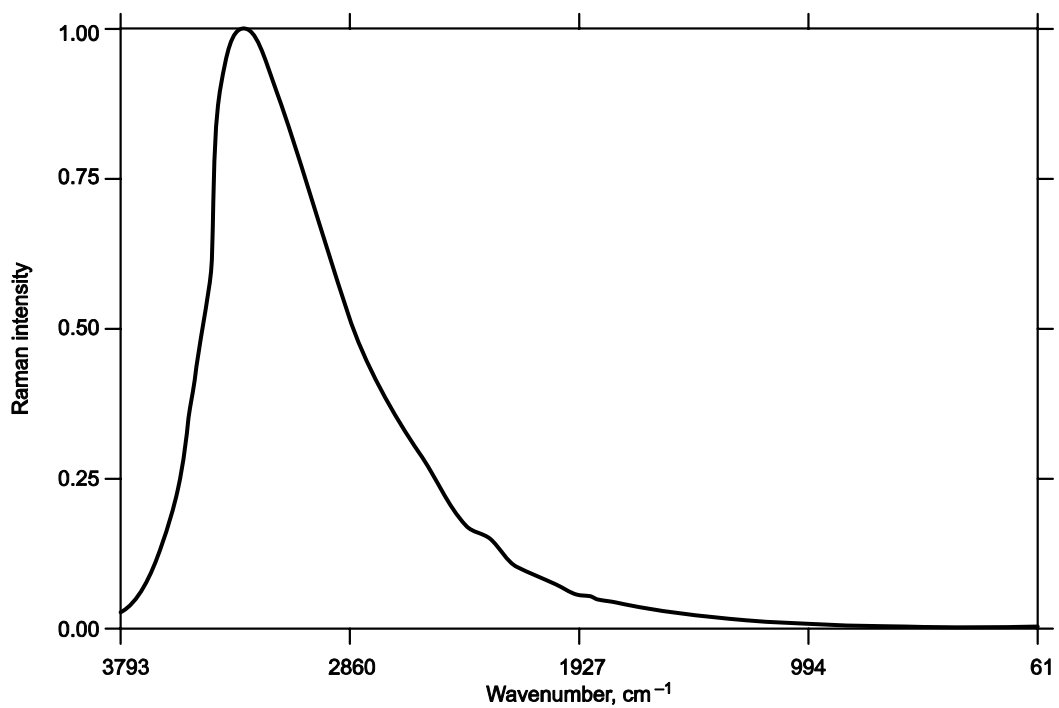


Рис. 11. Фурье-Раман спектр, вызванный нагреванием образца.

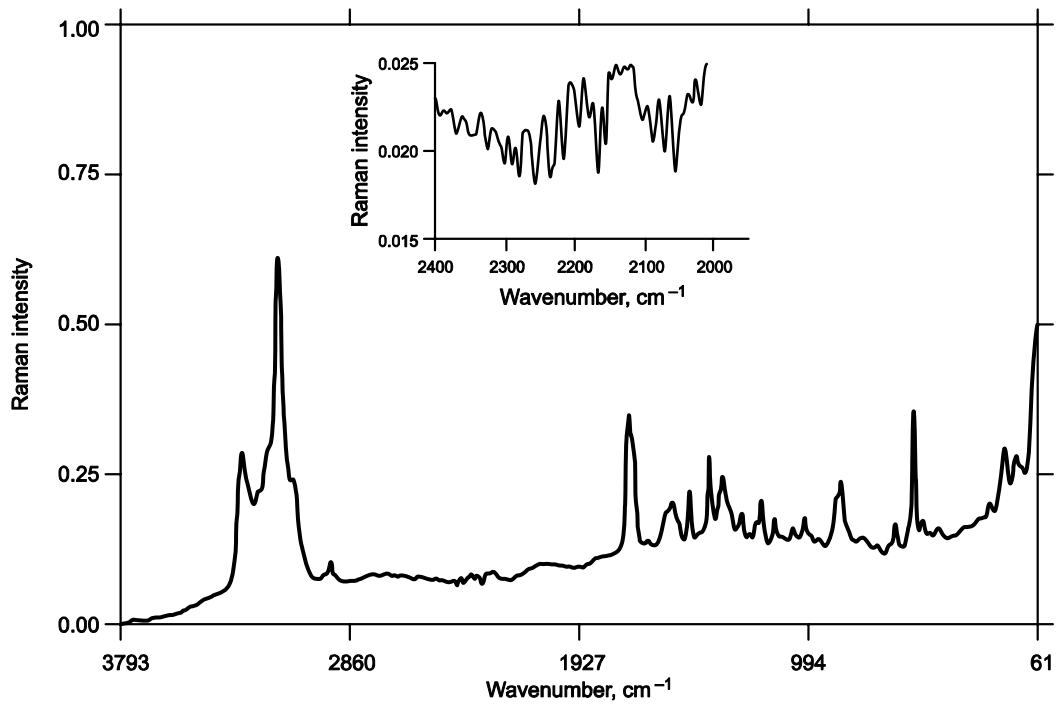


Рис. 7. Фурье-Раман спектр, на котором видно влияние поглощения фонового излучения парами воды.

Учебное издание

КРЫЛОВ Александр Сергеевич,
ВТЮРИН Александр Николаевич,
ГЕРАСИМОВА Юлия Валентиновна

**ЭКСПЛУАТАЦИЯ
ФУРЬЕ-РАМАН
СПЕКТРОМЕТРОВ
FRA 106
И RFS 100**

методическое пособие

Отв. за выпуск А. Н. Втюрин
Редактор Н. И. Попова

ПЛД № 48-39 от 25.03.96

Сдано в набор 01.06.05. Подписано в печать 18.07.05.

Формат 60×90/16. Гарнитура Таймс, Ариал.

Объем 2.5 усл. печ.л., Заказ № 28. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии Института физики СОРАН.
660036, Красноярск, Академгородок

