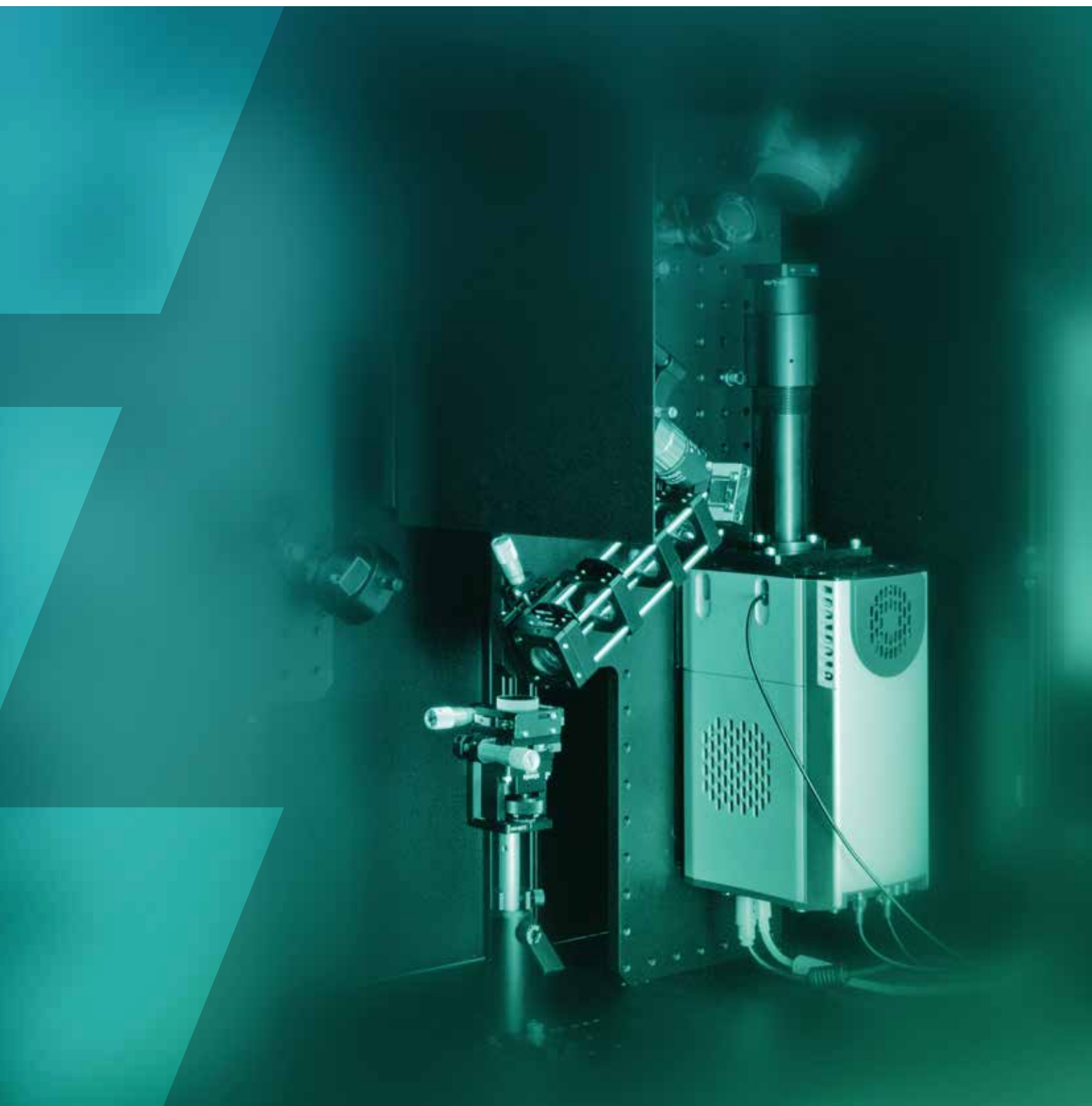


SFG спектрометры

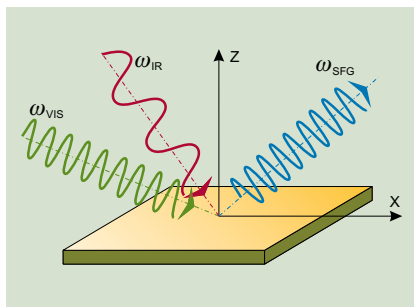
Колебательная спектроскопия
с суммированием частоты



Колебательная спектроскопия с суммированием частоты (SFG-VS)

Колебательная спектроскопия с суммированием частоты (SFG-VS) представляет собой мощный и универсальный метод для исследования различных поверхностей. В SFG-VS спектроскопии лазерный луч от импульсного перестраиваемого ИК лазера (с частотой ω_{IR}) скрещивается с лучом от видимого источника излучения (с частотой ω_{VIS}), чтобы на выходе получить суммарную частоту $\omega_{SFG} = \omega_{IR} + \omega_{VIS}$. SFG – это нелинейный процесс второго порядка, который возникает только в средах без инверсии. На поверхностях симметричность инверсии практически полностью нарушена, что делает приборы для колебательной спектроскопии особенными для исследования таких

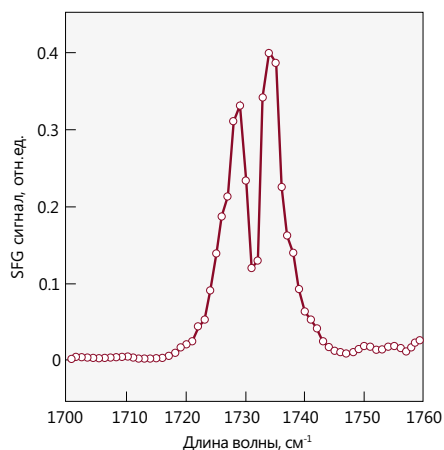
поверхностей. Так как ИК излучение является сканирующим, активные колебательные моды молекул на границе раздела дают резонансный вклад в сигнал SFG. Резонансное усиление дает возможность получить информацию о характерных колебательных переходах на поверхности.



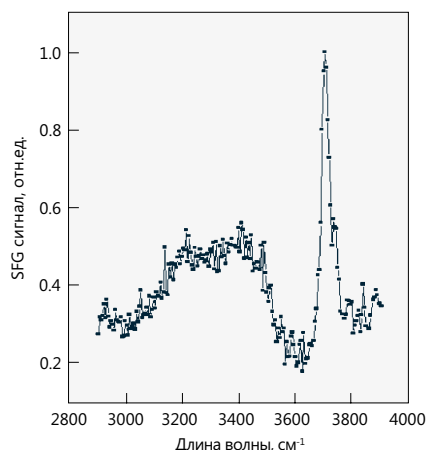
ОСОБЕННОСТИ

- ▶ Обеспечивает защиту поверхности оптических деталей от искр
- ▶ Избирателен к различным видам поглощения
- ▶ Чувствителен к субслоям молекул
- ▶ Применим во всех методах, имеющих освещение
- ▶ Неразрушающий контроль
- ▶ Обеспечивает высокое спектральное и пространственное разрешение

ПРИМЕРЫ ПОЛУЧЕННЫХ СПЕКТРОВ



SFG спектры поверхности моноолеина
Шаг сканирования 1 см^{-1} , 200 отсчетов за один шаг



Границы раздела вода-воздух
200 отсчетов за один шаг

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

- ▶ Исследование поверхности твердых, жидких веществ, полимеров, биомембран и других систем
- ▶ Изучение структуры поверхности, химического состава и ориентации молекул
- ▶ Исследование влияния атмосферы на поверхность и ее динамики, катализа
- ▶ Изучение эпитаксиального роста, электрохимии и экологических проблем
- ▶ Дистанционное зондирование в агрессивных средах

Дизайн SFG спектрометра



SFG спектрометр построен на основе пикосекундного лазера накачки и оптического параметрического генератора (OPG) с усилением разности генерации частот (DFG). В данном спектрометре используется твердотельный Nd: YAG лазер с синхронизацией мод, отличающийся большой длительностью импульса и стабильностью энергии. Основное излучение лазера разделяется на два канала с помощью специального устройства. Эти два луча используются для накачки OPG и DFG. Небольшая часть лазерного излучения, обычно с удвоенной частотой (532 нм), направляется в видимый (VIS) канал SFG спектрометра. ИК (IR) канал спектрометра накачивается лучом, выходящим из DFG.

Все компоненты данной системы специально разработаны, чтобы работать как единое целое. Размеры отдельных компонентов, положения апертур и высоты проходящих лучей подобраны специальным образом. В результате SFG спектрометр занимает очень мало места. Стандартная версия такого спектрометра обычно помещается на оптическом столе размерами 1000 × 2400 мм. При этом ни один луч не выходит за пределы оптического стола. Например, луч,

направляемый в VIS канал, проходит через OPG только для того, чтобы снизить риск случайного повреждения лазерным излучением высокой интенсивности. Данная особенность делает наш спектрометр абсолютно безопасным по сравнению с самодельными SFG-VS установками. Помимо прочего, такие параметры, как диаметр пучка, энергия импульса, задержка между импульсами и т.д. превосходно подобраны.

Мы также проектировали наш спектрометр с учетом удобства работы с ним. Большинство компонентов системы автоматизированы и управляются через компьютер. Оптико-механические держатели, которые необходимо часто поворачивать в большинстве экспериментов, расположены в области, в которую помещается исследуемый образец. Это делает доступ к данным держателям очень простым и избавляет от необходимости обходить систему и оптический стол в ходе различных измерений. В зависимости от требований конечного пользователя уровень автоматизации может быть различным, начиная самой простой механической установкой и заканчивая сложными, полностью моторизованными установками.

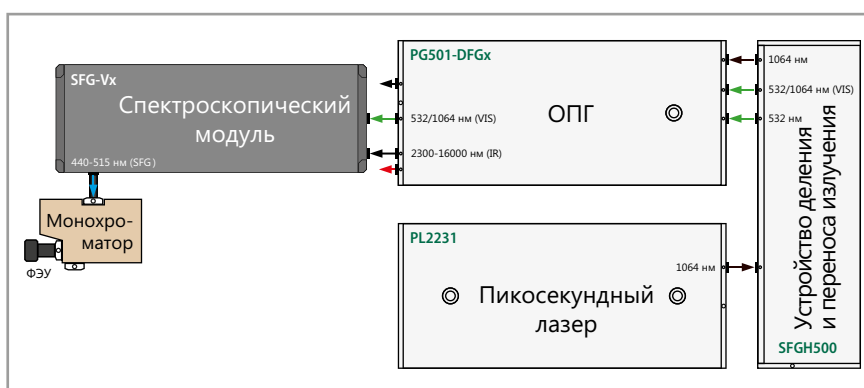
Система регистрации состоит из монохроматора с низким уровнем рассеянного света и ФЭУ для регистрации сигналов. Особенностью такой системы является возможность проведения исследований при комнатном освещении. В качестве опции доступна установка второго детектора на дополнительный канал монохроматора. Все компоненты системы контролируются специальным программным обеспечением. Данное

КОМПОНЕНТЫ СИСТЕМЫ

- ▶ Пикосекундный Nd: YAG лазер с синхронизацией мод
- ▶ Устройство деления и переноса основного излучения лазера
- ▶ Пикосекундный OPG
- ▶ Спектроскопический модуль
- ▶ ФЭУ
- ▶ Монохроматор
- ▶ Система сбора данных
- ▶ Программное обеспечение для управления системой

ПО содержит много полезных инструментов для автоматической записи SFG сигналов, мониторинга процесса, картографирования образцов в плоскости XY, азимутального сканирования и контроля параметров системы.

Наша компания предлагает три стандартных версии SFG спектрометра для классической пикосекундной колебательной спектроскопии и несколько специализированных моделей для самых требовательных пользователей. Стандартные модели: Classic SFG, Advanced SFG, Double resonance SFG, Phase sensitive. Эти модели отличаются диапазоном перестройки IR луча и доступным диапазоном в VIS канале (см. характеристики). Другие модели: Classic + Phase-sensitive SFG и SFG microscope обладают уникальными особенностями (см. описание ниже).



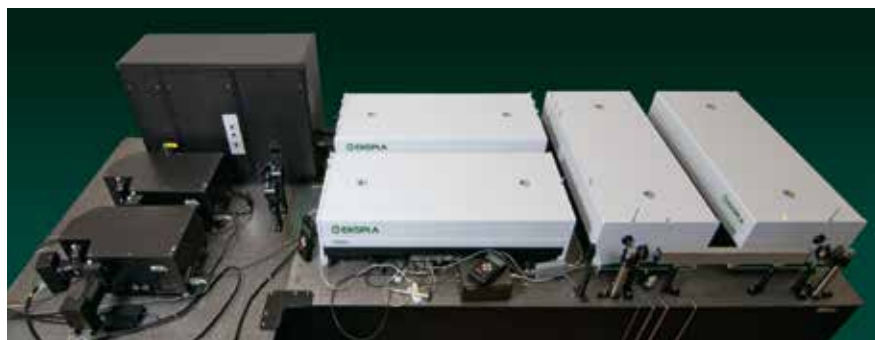
Схематическое изображение элементов спектрометра SFG Classic

Модификации и опции SFG спектрометра

МОДЕЛЬ DOUBLE RESONANCE SFG

В данной модели излучение как в канале IR, так и канале VIS может быть перестроено. Данный метод 2D-спектроскопии более избирателен по сравнению с однорезонансной SFG и может применяться даже для

исследования образцов с сильной флуоресценцией. В Double resonance SFG спектрометре используется второй OPG, чтобы создать возможность генерации VIS луча с перестройкой в УФ и видимом диапазонах спектра.



Внешний вид Double resonance SFG спектрометра.

МОДЕЛЬ SFG MICROSCOPE

SFG-VS спектроскопия, объединенная с микронным пространственным разрешением, представляет уникальную возможность исследования пространственных и химических изменений вдоль поверхности как функцию времени. В качестве примера такого исследования можно привести опыт получения изображений образования коррозии со временем. SFG микроскопия показывает наличие высоко скоординированных сложных молекулярных структур при определенной стадии описанного выше процесса.

Данный SFG спектрометр использует технологию формирования изображения в дальнем поле. Освещенная область на поверхности образца значительно больше, чем в обычном SFG спектрометре. Используя дифракционную решетку и уникальный дизайн оптической системы, изображение плоской поверхности переносится на матрицу ПЗС камеры с

электро-оптическим затвором (ICCD). Таким образом, это позволяет регистрировать распределение SF сигнала на отдельных длинах волн. Для получения полной спектральной и пространственной информации об образце необходимо записывать несколько изображений поверхности на различных длинах волн. Встроенное программное обеспечение предоставляет возможность визуализировать измеренные данные путем получения различных поперечных сечений: зависящие от положения, длины волны или времени.

МОДИФИКАЦИИ

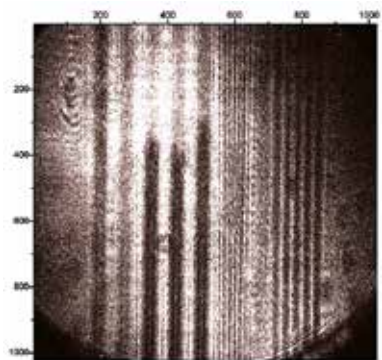
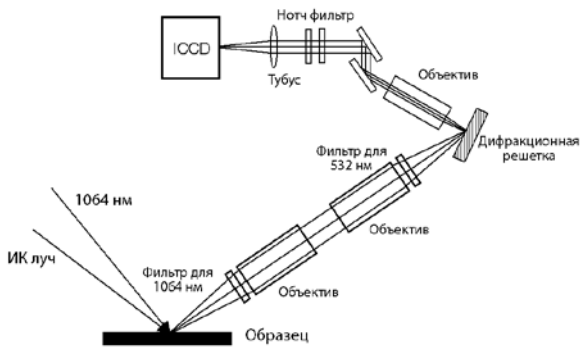
- ▶ *Модель Double resonance SFG: позволяет исследовать вибрационные состояния, объединяя их с электронными состояниями на поверхности*
- ▶ *Модель Phase-sensitive SFG: позволяет измерять сложные спектры нелинейных поверхностей*
- ▶ *Модель SFG microscope: дает возможность получать спектральную и пространственную информацию о поверхности с микронным разрешением*

ОПЦИИ

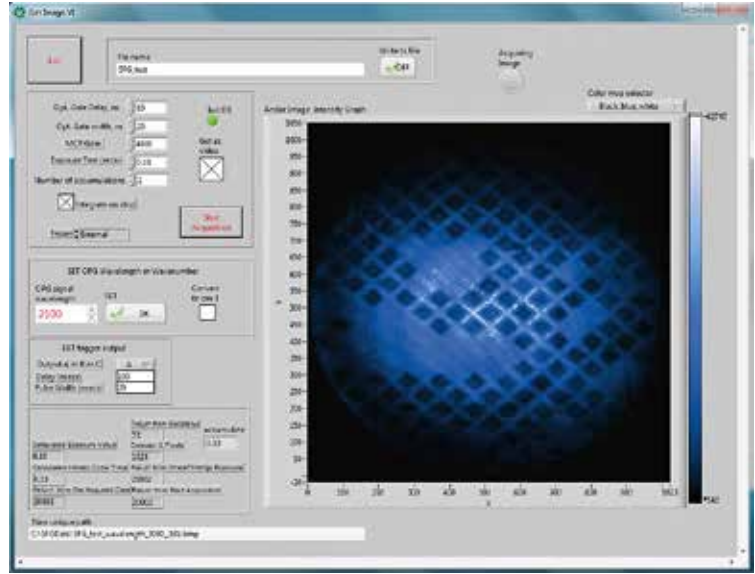
- ▶ *Одиночный или двойной луч: 532 нм и/или 1064 нм*
- ▶ *Один или два канала детектирования: главный сигнал и опорный*
- ▶ *Опция спектроскопии поверхности с помощью ГВГ (генерация второй гармоники)*
- ▶ *Опция высокого разрешения – до 2 см^{-1}*
- ▶ *Моторизованная система регулировки VIS и IR лучей*



Регистрирующая часть SFG-микроскопа



Изображение ODT на золотой подложке
 Линии находятся на расстоянии друг от друга
 20, 5, 2 и 8 мкм (слева направо). Изображение
 получено на длине волны 2875 см^{-1}
 по 5000 лазерным импульсам



SFG сигнал с золотой поверхности подложки.
 Изображение получено на длине волны 3333 см^{-1} . Период 50 мкм.



Внешний вид модели SFG microscope

МОДЕЛЬ PHASE-SENSITIVE SFG

Измерения, чувствительные к фазе, со спектральным разрешением до 6 см^{-1} (2 см^{-1})

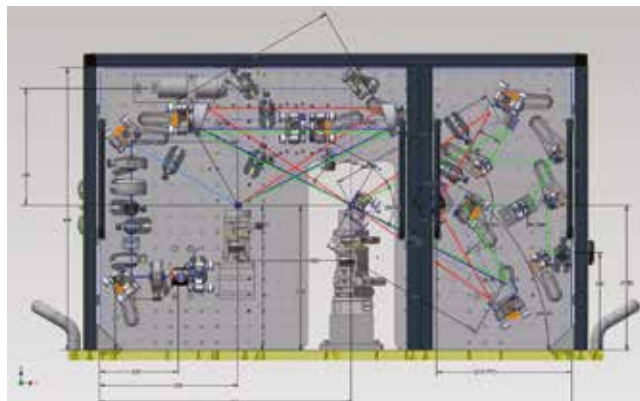
В обычных SFG-VS спектрометрах измеряется SF сигнал. Он пропорционален квадрату нелинейной восприимчивости второго порядка $I_{\text{SF}} \sim |\chi^{(2)}|^2$. Однако $\chi^{(2)}$ является комплексной величиной и для получения всей информации необходимо знать как амплитуду, так и фазу. Это помогает определить точное направление связей и охарактеризовать их угол наклона относительно поверхности.

Для измерения фазы оптической волны требуется

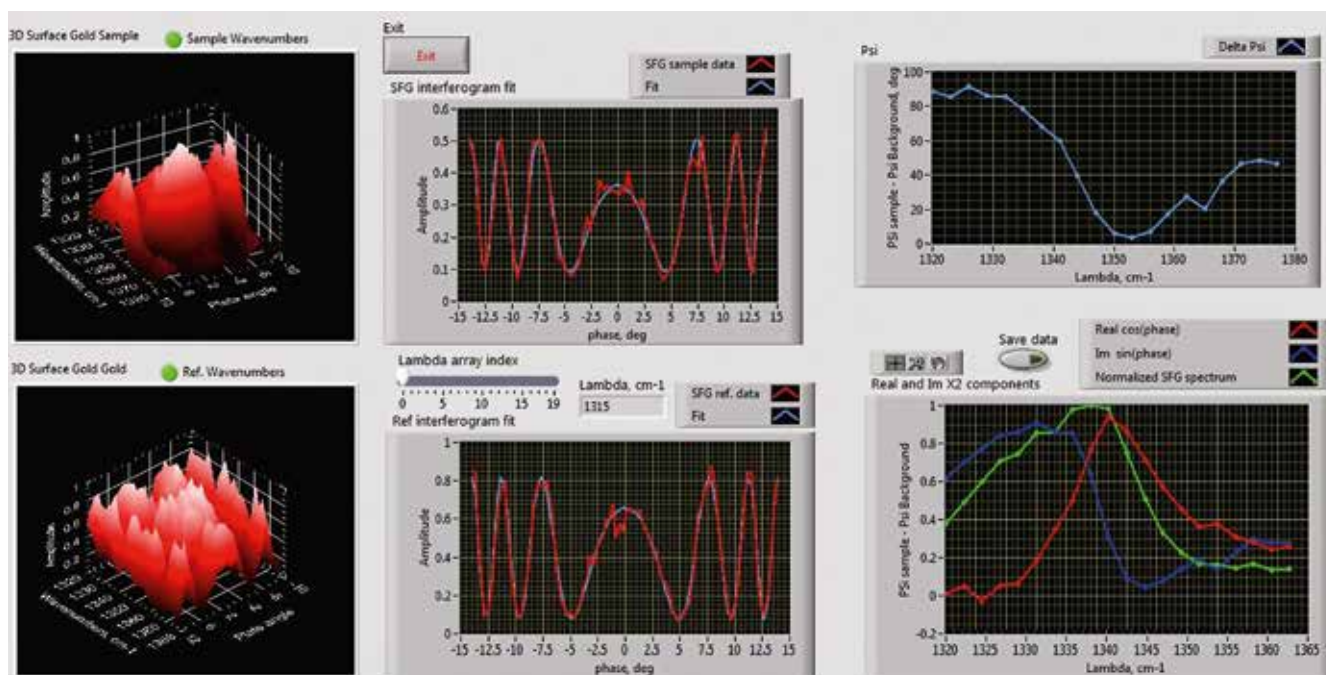
интерференционная схема. Скрещивание исследуемой волны с опорной с известной фазой приводит к интерференции данных волн, в результате чего потом можно вычислить фазу интересующей волны.

На практике данная экспериментальная установка включает в себя два образца, генерирующих SF сигнал одновременно. Один образец имеет хорошо известный и плоский спектральный отклик. Второй – исследуемый образец. Сначала возбуждающее излучение направляется на первый образец,

на котором генерируется SFG луч. После этого все три луча переносятся на второй образец, на котором генерируется другой SFG луч. Благодаря когерентности электромагнитных волн оба SFG луча интерферируют. Установка имеет фазовый модулятор, расположенный на пути SFG луча между двумя образцами. Вращая этот модулятор можно изменять фазу SFG луча. Таким образом записывается двумерная интерферограмма со сдвигами длины волны и фазы вдоль осей X и Y. Используя специальные алгоритмы, можно вычислить значения амплитуды и фазы SF сигнала.



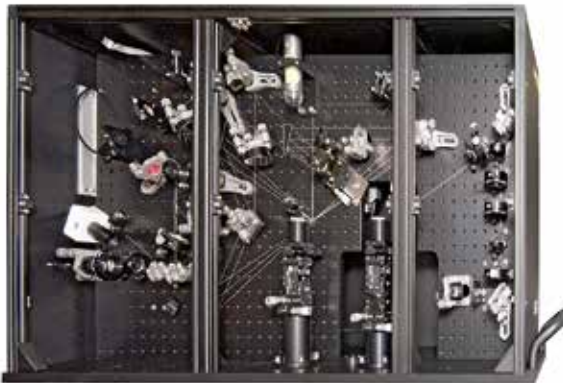
Спектроскопический модуль модели Phase-sensitive SFG: вид внутри (слева), 3D модель (справа).



Окно программы Phase-sensitive SFG, показывающее интерферограммы AZO (azophenylcarbazole) красителя на поверхности золота и отличающиеся SF спектры амплитуды и фазы.

ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ К ФАЗЕ SFG + КЛАССИЧЕСКИЙ SFG СПЕКТРОМЕТР В ОДНОМ КОРПУСЕ

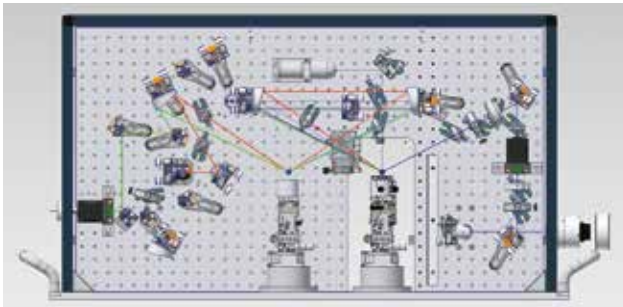
Интерференционные измерения SFG сигналов от опорного и исследуемого образцов с помощью SFG, чувствительного к фазе.



Классическая + чувствительная к фазе версии в одном корпусе

Переключаемые конфигурации. Чувствительный к фазе/ Классический (Продвинутый); Геометрия «Сверху/Снизу». Переключение: VIS луч – ручное; IR зеркала – моторизированные; BaF₂ линзы – ручное. Оптический путь луча на образец одинаков для всех конфигураций. Моторизованное управление поляризациями. VIS луч 532 нм; IR луч от 2.3 мкм до 10 (16) мкм.

Чувствительная к фазе конфигурация, геометрия сверху (Отражение - Отражение)

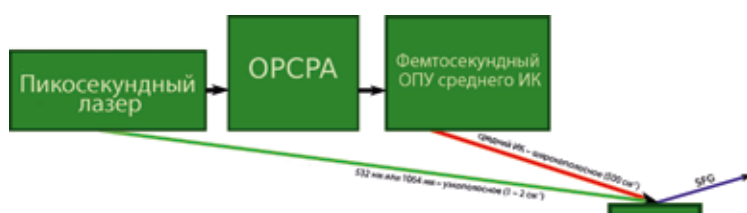


Фиксированный размер лучей на образце. VIS и IR лучи. Лучи фокусируются с помощью параболических зеркал. Интерференционная конфигурация для измерения фазы. IR 2.3 – 10 мкм.

ШИРОКОПОЛОСНЫЙ SFG ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Данный SFG спектрометр оснащен новым OPCRA источником лазерного излучения, который обеспечивает оптическое согласование обоих каналов: узкополосный VIS канал (< 2 см⁻¹, 532 нм, 11 пс) и широкополосный фемтосекундный канал среднего ИК.

Обращайтесь за более подробной информацией.

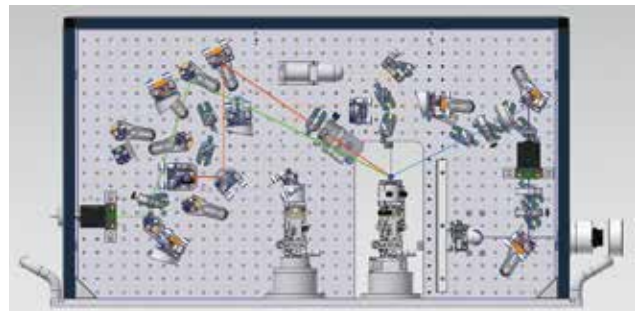


ОПЦИИ

Спектрометр обладает свойствами «классического» и «фазочувствительного» типоразмеров:

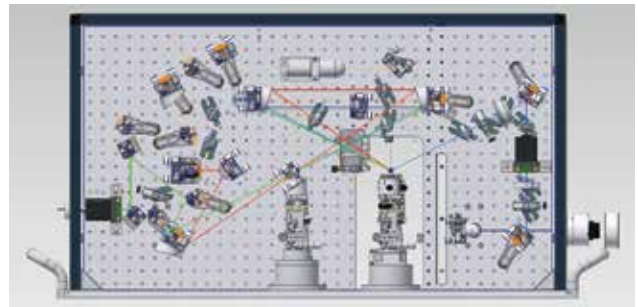
- ▶ Легкое переключение между типоразмерами
- ▶ Регулируемый размер луча для классического типоразмера

Классическая конфигурация



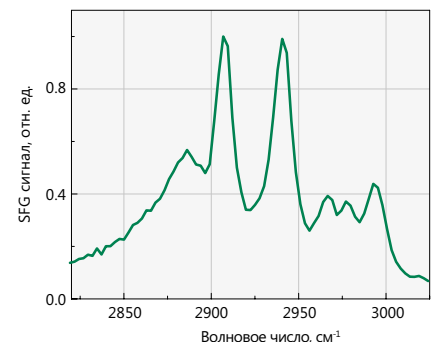
Изменяемый размер IR луча. Лучи фокусируются с помощью линз (BaF₂ линза для IR луча). IR 2.3 – 10 мкм (до 16 мкм).

Чувствительная к фазе конфигурация, Пропускание - Отражение



Фиксированный размер лучей на образце. VIS и IR лучи. Лучи фокусируются с помощью параболических зеркал. Интерференционная конфигурация для измерения фазы. IR 2.3 – 3.5 мкм

ПРЕДВАРИТЕЛЬНО



SFG спектр глюкозы

Основные компоненты SFG системы

ПИКОСЕКУНДНЫЙ ND: YAG ЛАЗЕР С СИНХРОНИЗАЦИЕЙ МОД



Сердцем SFG системы является твердотельный пикосекундный лазер. Его надежность оказывает решающее значение на безупречную работу спектрометра и актуальность данных измерения. Для данного спектрометра могут

использоваться два вида лазеров.

Модель PL2230 с диодной накачкой. Это означает, что диодная накачка осуществляется как для задающего генератора, так и для всех последующих стадий усиления. Данный лазер отличается превосходной долговременной стабильностью и требует минимального внимания. Он генерирует импульсы с энергией до 40 мДж, что в большинстве случаев достаточно для накачки OPG и VIS канала SFG спектрометра.

Модель PL2230 доступна с выходной энергией 60 мДж для двухрезонансного SFG. Данная модель обычно используется для накачки двух независимых

OPG, например, в модели Double resonance SFG. Также такой лазер может использоваться в случае, если SFG спектрометр должен быть синхронизирован с другим оборудованием в различных экспериментах.

УСТРОЙСТВО ДЕЛЕНИЯ И ПЕРЕНОСА ОСНОВНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРА

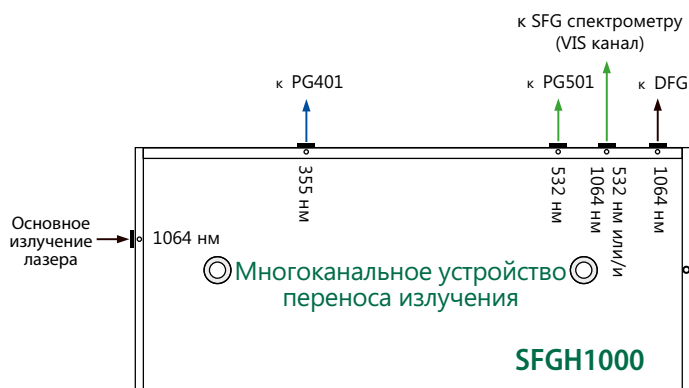


Основное излучение лазера необходимо разделять на два канала и преобразовывать в излучение на других длинах волн. Перестраиваемое ИК излучение генерируется в пикосекундном OPG. Большая часть основного излучения лазера преобразовывается в излучение второй или третьей гармоники и используется для накачки OPG. Остаточное излучение пространственно фильтруется, задерживается и направляется в SFG спектрометр по VIS каналу. Чаще всего излучение преобразуется во вторую гармонику (532 нм), но в некоторых случаях может использоваться как основная гармоника (1064 нм), так и излучение,

перестраиваемое в видимом диапазоне, когда используется второй OPG.

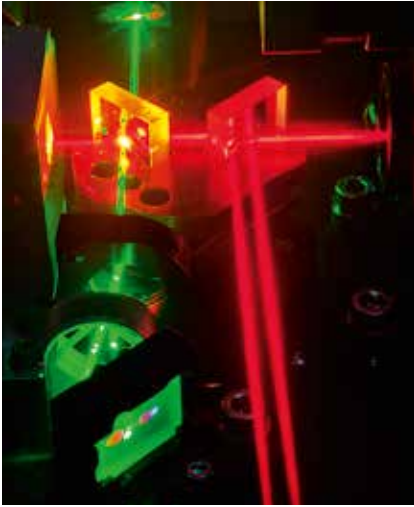
Устройство деления и переноса основного излучения лазера серии SFGH×00 обеспечивает выполнение всех вышеописанных процессов. В дополнение данный модуль имеет оборудование, отслеживающее и управляющее значением входной энергии в VIS канале.

Длина волны VIS канала (если имеется опция удвоения длины волны) изменяется вручную. Этот модуль также оснащен всеми необходимыми разделителями и фильтрами, чтобы блокировать остаточное излучение и предотвратить его попадание на образец.



Пример устройства деления и переноса основного излучения лазера.

ПИКОСЕКУНДНЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ ГЕНЕРАТОР (OPG)



Оптические параметрические генераторы серии PG501 отличаются высокой энергией импульса и узкой шириной спектральной линии. Они используются для генерации перестраиваемого излучения в широком спектральном диапазоне. Для SFG спектрометра данный OPG генерирует ИК излучение для IR канала. Данный модуль можно разделить на несколько оптических блоков:

- ▶ Оптический параметрический генератор бегущей волны (TWOPG)
- ▶ Система сужения ширины линии, основанная на дифракционной решетке (LNS)
- ▶ Оптический параметрический усилитель (OPA)
- ▶ Генератор вычитания частоты (DFG)

Целью TWOPG является генерация параметрической супер флуоресценции (PS). Спектральные свойства PS определяются свойствами нелинейного кристалла и обычно изменяются в зависимости от длины волны. Для того, чтобы сгенерировать как можно более узкополосное излучение, выходное излучение из OPG сужается с помощью LNS до 6 см^{-1} , а затем используется для накачки OPA.

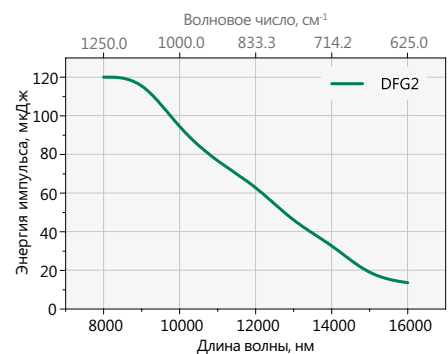
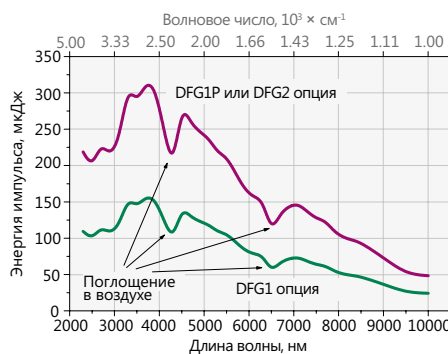
Перестройка по длинам волн осуществляется за счет изменения угла нелинейного кристалла (кристаллов) и дифракционной решетки. Чтобы обеспечить исключительную воспроизводимость длины волны, компьютеризированный модуль, управляемый точным шаговым двигателем, вращает нелинейные кристаллы и дифракционную решетку. Температурная стабилизация

нелинейных кристаллов также обеспечивает долговременную стабильность выходного излучения.

Для того чтобы защитить нелинейные кристаллы от повреждений, энергия накачки отслеживается с помощью встроенного фотодетектора и контролирующая электроника выдает громкий звуковой сигнал, если энергия накачки превышает установленное значение.

DFG расширяет диапазон длин волн до среднего ИК, что соответствует колебательным состояниям молекул. В зависимости от модели OPG, DFG имеет спектральный диапазон либо $2.3 - 10 \text{ мкм}$, либо $2.3 - 16 \text{ мкм}$. Все остаточные длины волн тщательно отфильтровываются, что предотвращает их попадание на исследуемый образец. В каждом устройстве установлен лазерный указатель (видимый диапазон), ось которого совпадает с ИК лучом. Это позволяет направлять невидимое ИК излучение на образец.

Некоторые исследования в области SFG-VS требуют спектрального разрешения лучше, чем 6 см^{-1} . Для таких применений мы предлагаем OPG серии PG511 со специальным дизайном. В такой системе накачка генерируется в синхронно накачиваемом оптическом параметрическом осцилляторе (SPOPO), который синхронизирован во времени с лазерным регенеративным усилителем. В этом случае спектральное разрешение в ИК диапазоне составляет 2 см^{-1} .



Типичный вид кривой энергии выхода системы PG501-DFGx в диапазонах 2300 – 10000 нм и 8000 – 16000 нм.

Однако в некоторых экспериментах исследуемый на образце слой может быть прозрачным для видимого излучения и непрозрачным для ИК и наоборот. В таком случае, установка требует применения различных геометрий. Данную проблему можно решить, если подводить излучение на образец с разных сторон. Например, VIS луч сверху, а IR луч снизу. Мы предлагаем несколько стандартных геометрий: падение луча сверху, снизу, сверху и снизу, полное внутреннее отражение. Все они взаимозаменяемы и могут быть реализованы в одном устройстве.

Специальный дизайн SFG спектрометра предоставляет

возможность изменять угол взаимодействия. Данная особенность совместно с комбинацией различных поляризационных состояний позволяет лучше понимать ориентацию диполей в молекуле. В нашем спектрометре мы используем параболическое зеркало большой апертуры. Образец помещается в фокальную плоскость данного зеркала. Такое решение делает оптическую схему очень простой в работе, так как гарантирует неизменное положение лучей на поверхности образца и идеальное перекрытие, когда угол падения изменяется.

Поверхность образца и перекрытие лучей можно отслеживать с помощью камеры, установленной над образцом. Такое решение есть в каждом SFG спектрометре. По специальному запросу система визуализации может быть объединена с моторизованной системой настройки лучей. Это позволяет настраивать SFG спектрометр, даже находясь вдали от него. Это значительно упрощает вопросы безопасности и открывает новые возможности для проведения долговременных экспериментов без необходимости изменения чего-либо в самом спектрометре.

Дополнительные аксессуары



Компактный и устойчивый держатель для точного позиционирования образца.



Ванна Ленгмюра для SFG спектрометра: используется для изучения уникальных свойств молекул в монослоях.



Герметичная ячейка для образца с контролем температуры: специально спроектирована для SFG спектрометра. Позволяет проводить эксперименты, контролируя условия окружающей среды.

АКСЕССУАРЫ

- ▶ 6-осный держатель образца
- ▶ Герметичная ячейка для образца с контролем температуры
- ▶ Ванна Ленгмюра
- ▶ Моторизованная система изменения поляризации центрального VIS луча, анализатор поляризации

Технические характеристики

Модель	Classic	Advanced	Double resonance	Phase Sensitive
Спектральный диапазон	1000–4300 см ⁻¹	625–4300 см ⁻¹	1000–4300 см ⁻¹	1000–4300 см ⁻¹
Спектральное разрешение	< 6 см ⁻¹ (опция: < 2 см ⁻¹)		< 10 см ⁻¹	< 6 см ⁻¹ (опция: < 2 см ⁻¹)
Метод получения спектров	Сканирование			
Геометрия облучения образца	Сверху, отражение (опции: снизу, сверху-снизу, полное внутреннее отражение)			
Геометрия падающего луча	Взаимное распространение, неколлинеарное (опция: коллинеарное)			неколлинеарное
Углы падения	Фиксированные, VIS ≈ 60°, IR ≈ 55° (опция: перестраиваемые)			не перестраиваемые
Длина волны луча VIS	532 нм (опция: 1064 нм)		Перестраиваемая 420 – 680 нм (опция: 210 – 680 нм)	532 нм
Поляризация (VIS, IR, SFG)	Линейная, по выбору «s» или «p», > 1:100			
Диаметр луча на образце	По выбору, ~150 – 600 мкм			Фиксированный
Чувствительность	Водно-воздушные спектры			Твердые образцы
ЛАЗЕР НАКАЧКИ				
Модель	PL2230		PL2230 для Double resonance	PL2230
Энергия импульса	35 мДж		60 мДж	35 мДж
Стабильность энергии импульса	<0.5 %			
Длительность импульса	28±3 пс			
Стабильность длительности импульса	±1.0 пс			
Частота следования импульсов	50 Гц			
ОПТИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ ГЕНЕРАТОР				
IR источник со стандартной шириной линии (< 6 см ⁻¹)	PG501-DFG1P	PG501-DFG2	PG501-DFG1P	PG501-DFG1P
IR источник с узкой шириной линии (< 2 см ⁻¹)	PG511-DFG	–	–	PG511-DFG
UV-VIS источник для SFG Double resonance	–	–	PG401 (опция: PG401-SH)	–
<i>Для получения характеристик см. информацию в каталоге для конкретной модели</i>				
МОНОХРОМАТОР				
Модель	MS200		2 × MS350 или MS350 + набор фильтров	M200
Тип	Оптическая схема Черни-Тернера с однопозиционным держателем дифракционной решетки (опция: турель на 4 дифракционные решетки)			
Фокусное расстояние	200 мм		350 мм	200 мм
Щель	0 – 2 мм, ручное управление			
ГАБАРИТНЫЕ РАЗМЕРЫ				
Стандартная версия	2400 × 1000 мм		3600 × 1500 мм	2600 × 1200 мм
Расширенная версия (с опциями и дополнительными элементами)	2700 × 1200 мм		3600 × 1500 мм	2700 × 1200 мм



Savanoriu Av. 237
LT-02300 Вильнюс
ЛИТВА

Тел.: +370 5 264 96 29
Факс: +370 5 264 18 09
sales@ekspla.com
www.ekspla.com



лабораторное оборудование

Дистрибьютор в России ООО «Промэнерголаб»
107392, г. Москва, ул. Просторная, 7
РОССИЯ

Тел.: +7 (495) 22-11-208
8 (800) 23-41-208
info@czl.ru
www.czl.ru