

С.Е. Кармазин, А.Н. Куряк, М.М. Макогон, А.Л. Цветков

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ СПЕКТРОМЕТР

Приведена блок-схема и описано функционирование основных узлов спектрометра. Аналитические возможности спектрометра продемонстрированы на примере записи спектров лазерного излучения и флуоресценции водяного пара и алюминия в лазерной плазме.

Люминесцентные методы исследований обладают исключительно высокой чувствительностью и дают уникальные возможности изучения возбужденных состояний молекул и радикалов, фотохимических процессов, динамики внутри- и межмолекулярных процессов, структуры и свойств молекул и сложных химических и биологических объектов. Метод флуоресцентной спектроскопии давно и успешно используется для аналитических целей.

Использование лазеров значительно подняло потенциал метода [1]: повысились спектральное разрешение и чувствительность анализа, увеличилось число изучаемых объектов, в частности, увеличилось число исследуемых газов, появилась возможность осуществлять дистанционный контроль газовых загрязнений и параметров атмосферы.

Разработка средств локального и дистанционного лазерного газоанализа требует знания спектров флуоресценции, вызванной лазерным излучением. Для проведения комплексных измерений спектров возбуждения и испускания молекул и атомов в газовой фазе предназначен описываемый в настоящей статье автоматизированный спектрометр.

В состав спектрометра входят перестраиваемый лазер на красителях, флуоресцентная кювета, монохроматор МДР-6, система обработки данных и управления спектрометром на базе персональной ЭВМ и блоков стандарта «КАМАК-ВЕКТОР» (рис. 1). В спектрометре имеется также ИК-лазер для атомизации образцов в конденсированной фазе.

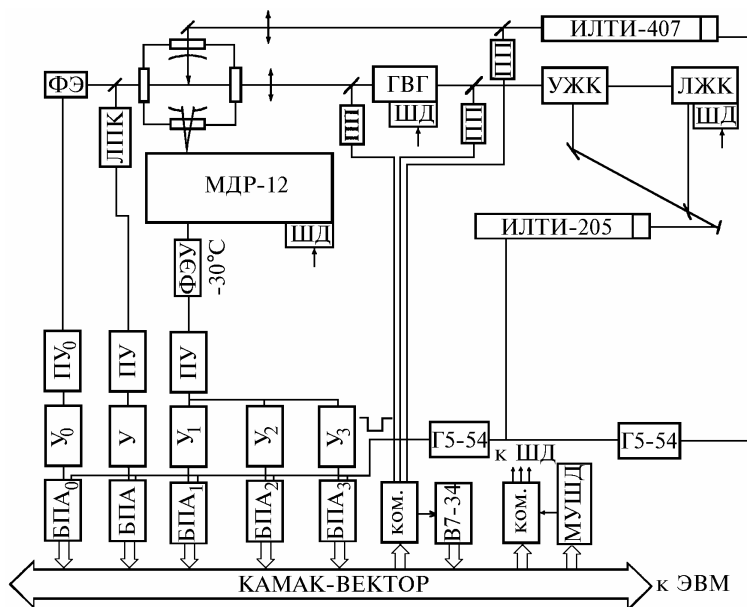


Рис. 1. Блок-схема спектрометра: ГВГ – генератор второй гармоники; ЛЖК – лазер и УЖК – усилитель на красителях; ШД – шаговый двигатель; ЛП – полостной приемник; ФЭ – фотоэлемент Ф-7; ЛПК – лампа с полым катодом; ФЭУ – фотоумножитель ФЭУ-130 с блоком охлаждения; ПУ – предусилитель БУС2-94; У – усилитель БУС2-97; БПА – блок преобразования амплитуды в код БПА-01Ф; МУШД – модуль управления шаговым двигателем; ком. – коммутатор

Лазерная система на красителях работает по схеме генератор – усилитель. Задающий генератор выполнен по схеме с так называемым «скользящим» падением излучения на дифракционную решетку (ДР)[2]. В этой схеме излучение падает на ДР под углом, близким к 90° , что обеспечивает высокую селективность системы. Дифрагированный свет падает на зеркало или вторую ДР в автоколлимационной установке, вращением которых производится перестройка длины волны излучения лазера. Такая схема позволяет достичь ширины спектра на уровне сотых долей обратного сантиметра при эффективности преобразования излучения накачки около 5%.

В качестве источника накачки используется лазер ИЛТИ-205 с импульсной мощностью до 5 МВт на длине волны 532 нм, длительностью импульса 10 нс и частотой повторения 25 Гц. Энергия излучения накачки делится между генератором и однопроходным услителем в соотношении 1:3. Полная эффективность использования излучения накачки достигает 20 % при ширине спектра $0,03\text{--}0,05\text{ см}^{-1}$.

Перестройка лазера на красителе производится поворотом автоколлимационной ДР посредством микрометрического винта, вращаемого через редуктор шаговым двигателем ШДР-711В.

Излучение лазера может преобразовываться в УФ-диапазон путем удвоения частоты в кристалле КДР. Кристалл в герметичном корпусе и компенсатор поворачиваются с помощью привода на основе шагового двигателя ШДР-711В (рис. 2, а). Тем самым обеспечивается синхронная с изменением длины волны лазера перестройка углового положения кристалла (угла синхронизма) с сохранением пространственного положения УФ-излучения и настройка кристалла на максимальную эффективность преобразования для каждой длины волны. Для точной настройки лазера на заданную длину волны используются лампы с полым катодом.

Флуоресцентная газовая кювета выполнена из нержавеющей стали. Внутри размещена высокоэффективная система сбора излучения, согласованная с монохроматором. Откачка и заполнение кюветы исследуемым газом осуществляются с помощью вакуумного поста ВУП-5. Для экспериментов с твердыми образцами используется источник атомного пучка, обеспечивающий концентрацию атомов до 10^{13} см^{-3} , либо производится атомизация с помощью излучения лазера ИЛТИ-407 (этот вариант показан на рис. 2, б; образец в виде цилиндра приводится во вращение электродвигателем). Температура кюветы может быть доведена до $\sim 80^\circ\text{C}$ с помощью встроенных нагревателей.

Большое число источников сигналов и объектов управления, работа в реальном времени обусловили использование сложной измерительно-управляющей системы на базе ЭВМ. При реализации системы максимально использовалась стандартная аппаратура, что, с одной стороны, резко уменьшает затраты времени на создание комплекса, а с другой – гарантирует метрологические характеристики измерительных каналов. Соблюдалась также определенная унификация измерительных и управляющих каналов, что упрощает настройку, калибровку, проверку системы, ее программное обеспечение.

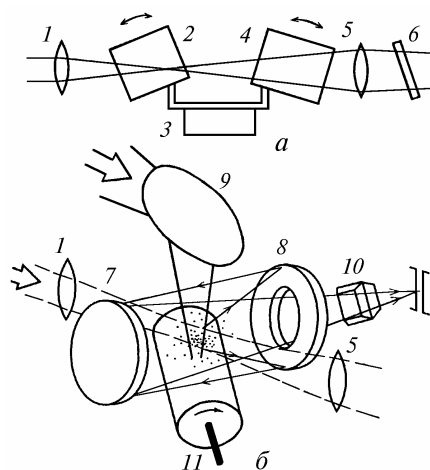


Рис. 2. Блок-схема генератора второй гармоники (а) и флуоресцентного измерителя (б). 1,5 – фокусирующая и коллимирующая линзы; 2 – нелинейный кристалл; 3 – шаговый двигатель с приводом; 4 – компенсатор; 6 – фильтр (стекло марки УФС); 7, 8 – зеркальная система сбора излучения; 9 – зеркало; 10 – призма Пехана; 11 – образец

Перестройка ДР в лазере, нелинейного кристалла и монохроматора производится тремя идентичными шаговыми двигателями. Выбор и изменение направления вращения двигателей, установка скорости вращения, распознавание крайних положений, синхронизация работы отдельных двигателей производится программно. В спектрометре реализован также программный запуск лазеров с оптронной развязкой.

Система измерения световых сигналов работает по методу интеграции заряда [3] и состоит из зарядочувствительных предусилителей БУС2-94, регулируемых усилителей БУС2-97 и преобразователей амплитуды в код БПА-01Ф. При измерении сигнала флуоресценции используются три параллельных канала с разными коэффициентами усиления, что обеспечивает динамический диапазон не менее 200000. Интенсивность измеряемого светового потока ограничена снизу темновым током фотоприемника (0,01 фотона на импульс лазера), сверху – максимальной амплитудой выходного сигнала предусилителя. Калибровка усилителей производится программно с помощью стабильного генератора БГА2-97.

Предлагаемая система позволяет проводить измерения в широком диапазоне интенсивностей – счетном, промежуточном и токовом – без каких-либо переключений и ввода фильтров. Суммарная погрешность измерений определяется в основном статистическим характером сигналов и при усреднении по 20 импульсам составляет 0,2–1,3 %. При измерении временных характеристик флуоресценции сигнал с ФЭУ подается на широкополосный осциллограф и фотографируется.

Энергетические измерения проводятся с помощью полостных приемников ПП-1. Сигналы с них коммутируются и измеряются вольтметром В7-34.

Работа спектрометра в автоматическом режиме под управлением ЭВМ поддержана достаточно развитым программным обеспечением – это подпрограммы опроса модулей, считывания информации с магистрали крейтов, работы с шаговыми двигателями, вывода графиков и таблиц, запуска и остановки лазера, статистической обработки измерений, отбраковки аномальных измерений. Кроме того, имеются сервисные подпрограммы настройки лазера на красителях и монохроматора на заданную длину волны, начальной установки системы, проверки и калибровки отдельных узлов системы, просмотра ранее полученных данных и т.д. В начале эксперимента оператор в диалоговом режиме вводит диапазон перестройки лазера или монохроматора, число измерений, по которым должно проводиться усреднение, а также служебную информацию для отображения на итоговом листинге (условия измерений, параметры измерительной системы и пр.). Полученные данные по решению оператора записываются и могут использоваться для дальнейшего анализа.

Основные параметры спектрометра

Спектральный диапазон возбуждения, нм	1060, 530, 355, 265, 560–610, 280–305
Спектральное разрешение, см ⁻¹	0,01–0,03
Погрешность абсолютных измерений длины волны возбуждения, пм	1
Импульсная мощность лазерного излучения, МВт	0,01–10
Длительность импульсов, нс	8–15
Частота следования импульсов, Гц	до 25
Спектральный диапазон регистрации флуоресценции, мкм	0,2–1,2
Погрешность абсолютных измерений длины волны флуоресценции, мм	0,1
Давление исследуемых газов, мм рт.ст.	0,1–760
Температура среды, К	300–450
Чувствительность измерений, см ⁻¹	10 ⁻¹³

Работа спектрометра иллюстрируется на рис. 3–5. На рис. 3 показан спектр излучения лазера на красителе. Излучение лазера с перестраиваемой частотой сопровождается фоновым неперестраиваемым излучением с интенсивностью на 2–4 порядка меньше и несущей десятые доли процента выходной энергии.

На рис. 4 представлен спектр флуоресценции водяного пара в полосе, обнаруженной в [4], при комнатной и повышенной температурах, возбуждением служило излучение четвертой гармоники лазера на гранате. Интенсивность флуоресценции с повышением температуры не только не снижается, что было бы в случае димерной природы этой полосы, а возрастает: сечение при 20°C составляет 3,1·10⁻²⁶ см²/ср, при 72°C – 4,2·10⁻²⁵ см²/ср, причем имеется резкий подъем флуоресценции в области 370 нм.

При изучении флуоресценции атомов алюминия в лазерной плазме зарегистрирована тонкая структура спектра возбуждения (рис. 5).



Рис. 3

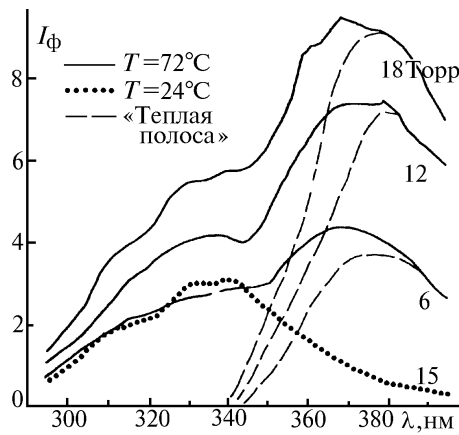


Рис. 4

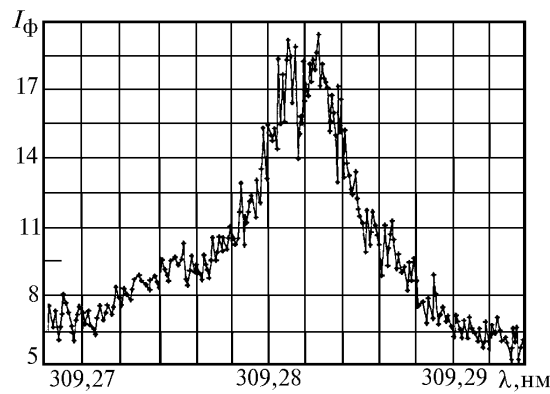


Рис. 5. Спектр возбуждения флуоресценции перехода $3p^2P_{3/2}^0 - 3p^2D_{3/2}$ алюминия в лазерной плазме. Шаг перестройки длины волны 0,001 Å, ширина спектра 0,003 Å

1. Анализ неорганических газов. Сборник пленарных докладов 1-й Всесоюзной конференции по анализу неорганических газов. Л.: Наука, 1983. 216 с.
2. Анохов С.П., Марусий Т.Я., Соскин М.С. Перестраиваемые лазеры. М.: Радио и связь, 1982. 360 с.
3. Астафуров В.Г., Глазов Г.Н. //Радиотехника и электроника. 1985. Вып. 1. С. 148.
4. Климкин В.М., Федорищев В.Н. //Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. N 7. С. 26-30; Там же. N 8. С. 72-76.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
20 апреля 1995 г.

S.E. Karmasin, A.N. Kurjak, M.M. Makogon, A.L. Tsvetkov. **Fluorescent Automated Laser Spectrometer.**

The set-up of a spectrometer is presented and the functioning of the main systems is described. Recordings of laser emission spectrum and fluorescence spectra of water vapour and aluminium laser plasma demonstrate the analytical capabilities of this spectrometer.