

# LABRAM SOLEIL – ПРОДОЛЖЕНИЕ ТРАДИЦИЙ НА НОВОМ УРОВНЕ ТЕХНОЛОГИЙ

УДК 543.424.2  
 ВАК 02.00.02

Гудилин Д.Ю., к.т.н., ООО "ЛабПро Медиа"

Одной из важнейших приборных новинок, представленных в первой половине текущего года, стал рамановский микроскоп LabRAM Soleil корпорации HORIBA Scientific. Незадолго до начала глобального коронакризиса эта разработка получила престижную награду Today Excellence Awards выставки и конференции Pittcon 2020<sup>1</sup>. Название прибора – дань уважения выдающемуся французскому инженеру-оптику Жану-Батисту Солею, который в 1819 году основал фирму Jobin Yvon. Напомним, что в прошлом году компания HORIBA France – французское подразделение HORIBA Scientific, ведущее свою историю именно от Jobin Yvon, отпраздновала 200-летний юбилей<sup>2</sup>. При этом серия рамановских спектрометров LabRAM имеет свою историю успеха, начатую более четверти века назад – в 1993 году. Однако достоинства LabRAM Soleil далеко не исчерпываются отсылками на богатую историю и прошлые достижения. Более того, есть все основания считать его первым представителем нового поколения рамановских микроскопов, которое характеризуется существенным повышением скорости работы и расширением возможностей при упрощении обслуживания.

## ШИРОКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ

LabRAM Soleil – рамановский микроскоп (рис.1), работающий в УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра. Широкополосная высокоэффективная оптика оптимизирована для диапазона от 300 до 1600 нм. Поддерживается до шести лазеров, четыре из которых встраиваются в прибор, что позволяет выполнять анализ самого широ-



Рис.1. Рамановский микроскоп LabRAM Soleil

кого спектра веществ, минимизируя флуоресцентный фон. Кроме того, смена лазера позволяет изменять глубину проникновения излучения при исследовании многослойных тонкопленочных образцов. В базовую комплектацию могут включаться лазеры с длинами волн 325, 405, 473, 532, 638 и 785 нм. Переключение используемого лазера выполняется автоматически.

Прибор поддерживает несколько спектрометрических режимов, включая рамановский, фотолюминесцентный, электролюминесцентный, спектроскопию фототока. Возможно получение низкочастотных и сверхнизкочастотных рамановских спектров.

Расширенный спектральный диапазон LabRAM Soleil позволяет повысить эффективность анализа полиморфов в фармацевтических препаратах, полимеров, полупроводниковых и 2D-материалов (рис.2). Спектрометр построен по схеме Черни–Тернера с двумя моторизованными портами для матричных ПЗС- и InGaAs-детекторов. В базовой комплектации прибора применяются краевые фильтры для лазеров видимого и ИК-диапазона, которые имеют индивидуальную моторизованную настройку угла и позволяют регистрировать спектры в области низких частот, вплоть до  $30 \text{ см}^{-1}$ . Высокий показатель пропускания краевых фильтров – более 99% обеспечивает быстроту измерений в низкочастотной области. Для работы в спектральной области до  $5 \text{ см}^{-1}$

<sup>1</sup> Гудилин Д.Ю. Лучшие инновации Pittcon 2020 // Лаборатория и производство. 2020. № 2. С. 28–34.

<sup>2</sup> Гудилин Д.Ю. HORIBA Jobin Yvon – 200 лет инноваций // Лаборатория и производство. 2020. № 1. С. 50–56.

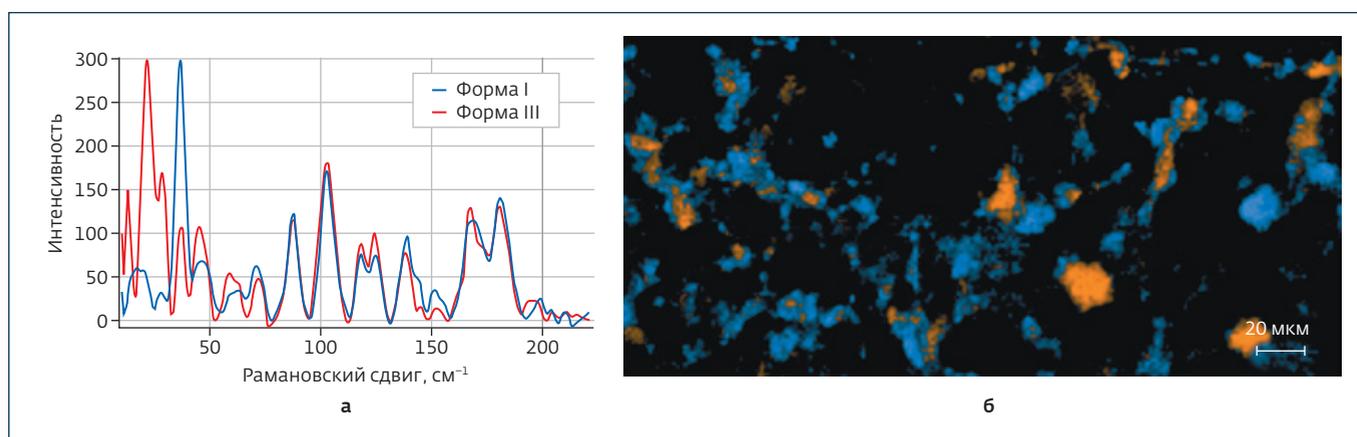


Рис.2. Возможность анализа низкочастотных рамановских спектров позволяет различить формы порошка карбамазепина: а – форма I имеет специфический пик на частоте  $40 \text{ см}^{-1}$ , который отличает ее от формы III; б – с помощью рамановской карты можно оценить распределение и гомогенность компонентов в таблетке

доступны опциональные фильтры на объемных брэгговских решетках с пропусканием более 70%.

В приборе используются специально разработанные диэлектрические зеркала с коэффициентом отражения более 97% в спектральном диапазоне от 320 до 1650 нм, которые полностью ахроматичны и имеют минимальный астигматизм. Новые зеркала обеспечивают следующие преимущества:

- минимальные оптические потери и точная фокусировка излучения при использовании всех типов лазеров от ультрафиолетовых до инфракрасных;
- чувствительность прибора выше на 25% по сравнению с лучшими системами предыдущего поколения;
- повышенная скорость картирования;
- высокое разрешение по оси Z;
- автоматическое изменение режима работы спектрометра без смены оптики;
- правильная геометрия изображения по всей фокальной плоскости 1-дюймового ПЗС-детектора, что необходимо для точного "сшивания" спектров высокого разрешения.

Одно из технических решений, позволивших реализовать быстрое автоматическое переключение лазеров и достичь высоких характеристик прибора в обширном диапазоне спектра от УФ до ближнего ИК, – система автоматического выравнивания положения лазерного луча. Широкополосные диэлектрические зеркала с высокой отражательной способностью снабжены пьезоприводами, которые соединены с двумя позиционно-чувствительными детекторами, установленными на пути лазерного луча. Такая конструкция обеспечила, с одной стороны, упрощение оптической схемы и минимизацию числа подвижных

элементов, с другой – максимально быструю настройку при смене лазера и стабильную воспроизводимость рабочих характеристик. Система запоминает оптимальные настройки для каждого лазера на основе регистрации положения луча относительно детектора. При смене лазера корректировка положения зеркал занимает около 15 с. В случае необходимости запускается программно-управляемая перенастройка выравнивания, причем эта процедура может контролироваться дистанционно и выполняться с заданной периодичностью.

Дифракционные решетки в LabRAM Soleil установлены на съемной четырехпозиционной турели EasySwap с приводом TurboDrive. Смена решетки выполняется менее чем за 10 с, а замена турели – менее чем за минуту. При этом обеспечиваются высокая точность и воспроизводимость положения решетки. Максимальная скорость сканирования спектра (перехода между спектральными окнами) составляет 400 нм/с.

В ряде случаев исследуемый объект невозможно или нецелесообразно закрепить на предметном столике неподвижно, например, при изучении биологических объектов, находящихся в буферной жидкости. Сканирование за счет перемещения столика также проблематично реализовать при большой массе и/или габаритных размерах образца. Поэтому в некоторых рамановских микроскопах предусматривается возможность сканирования с неподвижным столиком, когда развертка изображения по горизонтали и вертикали осуществляется перемещением лазерного луча.

В LabRAM Soleil доступен режим QScan, в котором луч позиционируется подвижным зеркалом. Новинкой, запатентованной компанией HORIBA, является привод



Рис.3. Турель с объективами (а) и диалоговое окно (б) с параметрами выбранного объектива

зеркала от звуковой катушки – высокоточного магнитоэлектрического устройства, обеспечившего более высокие скорость и точность сканирования, чем гальванометрические приводы. Устранение из конструкции подшипников дополнительно повышает ее надежность. Следует отметить, что привод от звуковой катушки – проверенное временем решение, широко применяемое, например, в компьютерных жестких дисках для позиционирования магнитных головок.

Режим QScan может использоваться во всех диапазонах длин волн лазеров возбуждения. Измерения выполняются в полном поле зрения оптического объектива с сохранением фокусировки, благодаря чему максимально эффективно реализован принцип point & shoot – пользователю достаточно кликнуть мышью в интересующей точке видеоизображения, чтобы мгновенно получить ее рамановский спектр.

QScan позволяет проводить картирование образцов, исследуемых в специальных условиях – в криостате, печи, ячейке с алмазными наковальнями, а также соединенных с электродами. Также можно получать конфокальные изображения участков большой площади с усреднением спектральной информации, что особенно востребовано при анализе тонкопленочных материалов и покрытий. При необходимости смещения образца по оси Z используется механизм движения столика.

LabRAM Soleil комплектуется модулем световой микроскопии нового поколения от Nikon. Прибор поддерживает большое число режимов световой микроскопии с эпископическим и диаскопическим освещением, включая светлопольную и темнопольную, эпифлуоресцентную и фазово-контрастную микроскопию, а также метод дифференциально-интерференционного контраста. В базовую комплектацию входит функция автоматической идентификации оптического объектива SmartID. Каждый объектив снабжается NFC-меткой, которая содержит информацию об его увеличении, числовой апертуре, рабочем расстоянии и спектральном диапазоне (рис.3). Автоматическая идентификация предотвращает ошибки при выборе объектива и упрощает настройку прибора. При этом проверяется соответствие параметров объектива условиям эксперимента – длине волны используемого лазера и спектральному диапазону. Цветовой индикатор в окне с параметрами объектива информирует пользователя о результатах проверки: зеленый цвет подтверждает правильность выбора, оранжевый указывает, что целесообразно использовать другой объектив. Система поддерживает автоматическое масштабирование изображения при формировании карты и автоматическую настройку освещения. Параметры объектива сохраняются вместе с результатами измерений, чтобы облегчить их интерпретацию, сравнение с новыми данными, а также повторное проведение измерения.

Дополнительное расширение возможностей рамановского микроскопа возможно за счет соединения с атомно-силовым (АСМ) и/или растровым электронным (РЭМ) микроскопами для проведения исследований с наноразмерным пространственным разрешением по методам TERS (Tip Enhanced Raman Scattering – зондово-усиленное рамановское рассеяние), нанофотолюминесцентного или катодолюминесцентного анализа. Подключение АСМ позволяет изучать физические (электрические, механические, магнитные, оптические и т.д.) и химические свойства самого широкого круга образцов – полупроводников, тонких пленок, биологических образцов. Для подключения РЭМ используется дополнительный оптоволоконный вход.

**HORIBA**  
Scientific



РАМАНОВСКИЙ МИКРОСКОП  
**LabRAM Soleil**



**РЕВОЛЮЦИЯ В КАРТИРОВАНИИ**

Запатентованная технология SmartSampling™  
в 100 раз увеличивает скорость получения  
изображений без потери высокого  
пространственного разрешения



*Two in One!*

**Duetta™**

**Новое решение HORIBA Scientific:  
абсорбционный спектрометр и флуориметр в одном приборе**

- Измерение поглощения и флуоресценции в УФ-ВИД-БИК диапазоне 250 – 1000 нм со сверхбыстрым построением матриц возбуждения – излучения
- Получение спектров флуоресценции в мгновение ока < 300 миллисекунд
- Скоростная идентификация веществ < 1 минуты
- Новое программное обеспечение EzSpec™ для сенсорных экранов

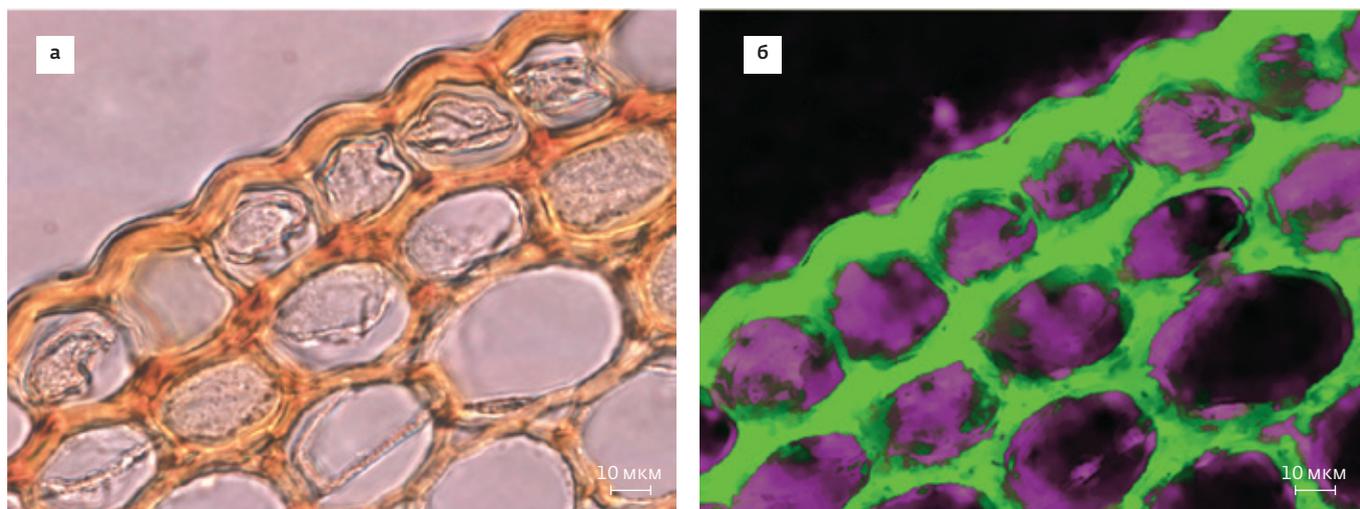


Рис.4. Технология SmartSampling позволяет значительно ускорить работу: а – видеоизображение клетки ландыша с наложенной на него рамановской картой, полученной поточечным методом за 20 мин; б – рамановская карта, полученная за 20 мин с помощью SmartSampling

### УМНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОВЫШАЮТ СКОРОСТЬ АНАЛИЗА

Одна из основных проблем рамановской спектроскопии – относительно низкая скорость анализа. Поскольку уровень рамановского сигнала составляет лишь тысячные доли процента от интенсивности возбуждающего излучения, для получения детальной информации об образце сигнал должен накапливаться в течение значительного времени. На практике это означает, что пользователю приходится выбирать между скоростью и точностью анализа. В LabRAM Soleil данная проблема решена благодаря комплексу программных и аппаратных решений.

Пожалуй, одна из главных инноваций, реализованных в приборе – режим SmartSampling, который до 100 раз сокращает время получения рамановских карт. Суть технологии состоит в оптимизации процесса картирования на основе предварительной оценки оптического изображения анализируемой области. Благодаря выявлению участков, которые с высокой вероятностью имеют однородное строение, и определению их границ, число измерений можно значительно сократить. Алгоритм работает следующим образом:

- на оптическом изображении находятся равноконтрастные области, характерные для объектов с однородным строением, и области изменения контраста;
- рамановская карта формируется, начиная с участков резкого изменения контраста, то есть первыми визуализируются потенциально наиболее интере-

сные области. Сканирование выполняется за счет перемещения столика по автоматически оптимизируемой траектории. По мере хода процесса сканирования детализация изображения постепенно улучшается;

- пользователь останавливает процесс сканирования, как только достигается необходимый ему уровень детализации.

Так как сканирование проводится от наиболее важных участков к второстепенным, пользователь за минимальное время получает наиболее ценную информацию, после чего может решать, целесообразны ли затраты на получение рамановской карты высокого пространственного разрешения для всей анализируемой области. Таким образом, по сравнению с традиционным поточечным сканированием время анализа может быть сокращено на два порядка (рис.4). SmartSampling особенно эффективен при исследовании образцов, которые наносятся на однородную подложку, например, наночастиц, биологических клеток и т.п.

Еще одна важная инновация HORIBA в области рамановской спектроскопии – технология SWIFT, которая повышает скорость картирования путем регистрации спектров при непрерывном движении столика – без остановки в каждой точке карты. Однако представленная несколько лет назад базовая версия технологии имеет два недостатка: возможность работы только в одном спектральном окне, что вынуждает пользователя искать компромисс между шириной измеряемого спектрального диапазона и раз-

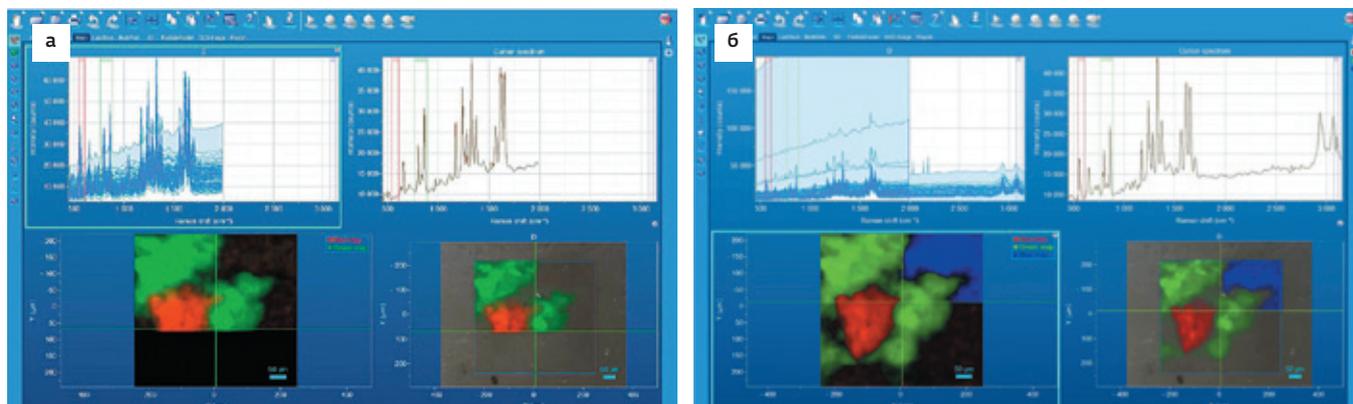


Рис.5. Спектральная карта высокого разрешения фармацевтической таблетки, полученная в режиме SWIFT XR: а – после измерения в первом спектральном окне; б – окончательный вариант

решением, и отсутствие возможности накопления спектральных данных для повышения отношения сигнал/шум. Указанные проблемы характерны и для технологии SWIFT XS, разработанной для детектора на матрице ПЗС с умножением электронов.

В LabRAM Soleil указанные недостатки устранены благодаря добавлению двух новых режимов: SWIFT XR и SWIFT Repetitive. SWIFT XR позволяет выполнять картирование в нескольких спектральных окнах с высоким разрешением при последовательной регистрации спектров от окна к окну (рис.5). SWIFT Repetitive улучшает отношение сигнал/шум путем многократного сканирования с усреднением полученных спектров. Первая низкоконтрастная спектральная карта может формироваться за миллисекунды, после чего система автоматически улучшает ее до достижения заданного отношения сигнал/шум или остановки пользователем. При этом встроенный фильтр автоматически удаляет спайки и шумы. SWIFT XR и SWIFT Repetitive могут комбинироваться друг с другом и совместимы как с техно-

логией сканирования неподвижного образца QScan, так и со сканированием за счет перемещения предметного столика.

Высокая скорость измерений – до 25% выше, чем у лучших приборов предыдущего поколения, обеспечивается также благодаря описанным выше аппаратным решениям: широкополосным диэлектрическим зеркалам с высокой отражательной способностью, приводу дифракционных решеток TurboDrive и системе автоматического выравнивания положения лазерного луча.

#### ЛЕГКОСТЬ НАСТРОЙКИ И ЭРГОНОМИЧНОСТЬ

Хотя современные рамановские микроскопы, как правило, имеют интуитивно понятный интерфейс, получение информативной рамановской карты по-прежнему остается сложной задачей для неопытных пользователей. Ошибки в настройках, например, неправильный выбор лазера, дифракционной решетки, спектрального диапазона или размера точечной диафрагмы, могут приводить к получению неудовлетворительных результатов, необходимости повторения измерений, что замедляет работу и ухудшает экономические показатели использования прибора. Поэтому LabRAM Soleil комплектуется программным обеспечением EasyImage, которое максимально автоматизирует настройку, позволяя эффективно работать даже неопытным пользователям. EasyImage разделяет задачу на пять шагов – от настройки фокуса и оптимизации параметров регистрации спектров до проведения многомерного анализа полученных данных, интерпретации рамановских карт и создания отчета.

Еще одно новшество, повышающее удобство работы с прибором, – опциональный запатентованный программный пакет EasyNav, который интегриру-

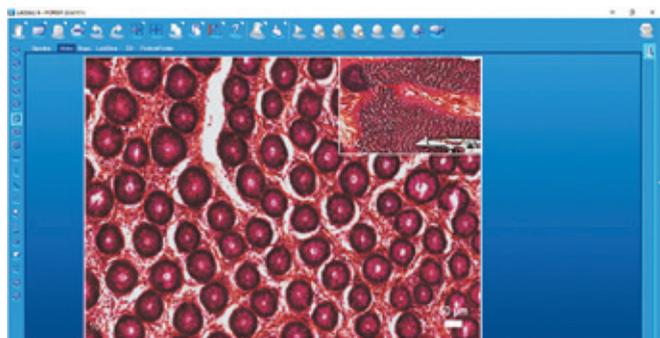


Рис.6. Гистологический разрез: изображение NavMap для навигации и 100-кратно увеличенное светлпольное изображение

ется в систему LabSpec 6. В него входят три приложения: NavMap, NavSharp и ViewSharp.

NavMap обеспечивает одновременное отображение на экране всей попадающей в поле зрения объектива поверхности образца и увеличенной области интереса (рис.6). При установке более мощного объектива текущее поле зрения отображается в рамке, которую можно перемещать при помощи мыши для навигации по поверхности образца. Указанная возможность реализуется, в том числе, благодаря стандартной для LabRAM Soleil автоматической идентификации объективов.

Приложение NavSharp в режиме реального времени обеспечивает автоматическую фокусировку видеоизображения при навигации. Фокусировка выполняется путем подстройки положения предметного столика по оси Z.

ViewSharp создает изображение с четким воспроизведением всех элементов поверхности на основе данных о наилучшей фокусировке в каждой точке.

При исследовании сложных по строению и химическому составу объектов с применением нескольких аналитических методов нередко возникают сложности с интерпретацией собранных данных. В таких случаях целесообразно применение многофакторного анализа, который позволяет устанавливать взаимосвязи между разными наборами данных и структурировать большие массивы информации. Пользователям LabRAM Soleil доступен опциональный программный модуль анализа MVAPlus, также интегрируемый в LabSpec 6. Поддержка различных алгоритмов, включая метод главных компонент, метод многомерного разрешения кривых, иерархическую кластеризацию и алгоритм k-средних, обеспечивает широкие возможности анализа спектральных данных. Встроенный инструмент сравнивает результаты, полученные с помощью различных алгоритмов, и помогает определить оптимальный метод для анализируемого набора данных.

MVAPlus может работать как с двумерными, так и трехмерными массивами, содержащими до 4 миллионов элементов. Изображения на основе обработанных данных генерируются модулем Smart Adaptive Classical Least Squares (CLS). При этом пользователь контролирует все стадии процесса от выбора метода анализа до создания итоговой спектральной карты. Для идентификации спектральных данных предлагается система KnowItAll, которая доступна в нескольких конфигурациях: на основе баз данных HORIBA, содержащих рамановские спектры более 1750 веществ, и расширенная от Bio-Rad, включающая более 9000 спектров.



Рис.7. Большое отделение для образцов упрощает проведение исследований

Помимо перечисленных выше модулей, в LabSpec 6 входят также приложения ParticleFinder для быстрого анализа частиц по морфологическим и химическим признакам и ProtectionPlus для управления профилями пользователей и защиты данных.

Важное условие хорошей эргономики аналитического прибора – удобство установки образцов. LabRAM Soleil имеет одно из самых больших среди представленных на рынке приборов данного типа отделений для образцов. Конструкция со сдвижной дверью обеспечивает легкий доступ в камеру, в которой могут размещаться образцы толщиной до 55 мм. Большой размер камеры позволяет без дополнительной доработки устанавливать реакторы, ячейки высокой температуры и высокого давления, криостаты, ячейки с алмазными наковальнями, электрохимические ячейки и другие устройства с их кабелями, трубками, насосами и другими элементами.

\* \* \* \*

Перенос выставки analytica 2020 на осень и карантинные меры в большинстве развитых стран заставили многих производителей аналитических приборов отложить презентации своих новых разработок. Однако нет сомнения, что и без этих форс-мажорных обстоятельств представление LabRAM Soleil стало бы заметным событием на рынке. Органичное сочетание надежных, проверенных временем решений и прорывных инноваций позволяет считать этот прибор новым шагом в развитии рамановской спектроскопии, который будет способствовать расширению использования данного метода анализа в науке, промышленности, медицине и других областях. ■