



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102007901523729
Data Deposito	18/05/2007
Data Pubblicazione	18/11/2008

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
G	01	J		

Titolo

METODO E DISPOSITIVO PER LA MISURA IN TEMPO REALE DI DICROISMO CIRCOLARE

DESCRIZIONE

“Metodo e dispositivo per la misura in tempo reale di dicroismo circolare”

a nome della ditta:

UNIVERSITA' DELLA CALABRIA

di ARCAVACATA di RENDE (CS)

Inventori: CIPPARRONE Gabriella, PAGLIUSI Pasquale, PROVENZANO Clementina, MAZZULLA Alfredo tutti di nazionalità italiana;

Mandatario: Ing. Aldo Perrotta C/o LP1 srl Loc. S. Stefano 87036 Rende srl

Campo della Tecnica

La presente invenzione riguarda un metodo e un dispositivo per misurare il dicroismo circolare utilizzando un reticolo di diffrazione su materiale con anisotropia ottica lineare indotta.

Il suddetto reticolo genera solo i campi diffratti al primo ordine, le cui ampiezze sono proporzionali alle ampiezze delle componenti circolari destrorse e sinistrorse del fascio di luce incidente sul reticolo. Il metodo e il dispositivo della presente invenzione dimostrano che, sfruttando queste caratteristiche del reticolo, il dicroismo circolare di un sistema può essere facilmente determinato inviando sul reticolo il fascio di luce proveniente dal sistema da analizzare (trasmesso o riflesso) e misurando le intensità dei fasci diffratti dal reticolo.

Stato dell'arte

I sistemi convenzionalmente usati per misurare il dicroismo circolare richiedono in genere una intensa sorgente di luce con ampio spettro, un monocromatore,



modulatori di polarizzazione ed usano rivelatori sensibili alla fase (amplificatori lock-in) sintonizzati (agganciati) alla frequenza e fase del modulatore. Generalmente essi sono costituiti da diversi elementi ottici collocati prima e dopo il campione da analizzare, alcuni di questi elementi sono usati per selezionare alternativamente la polarizzazione circolare destrorsa e sinistrorsa dell'onda incidente sul campione, altri sono elementi dispersivi (prismi o reticoli) necessari per selezionare le varie lunghezze d'onda, etc. La domanda di brevetto US2004156051A1 descrive un metodo e un dispositivo per misurare la birifrangenza a partire da un fascio di luce polarizzato circolarmente che incide sul campione e che utilizza i parametri di Stokes. Nel metodo e nel dispositivo descritto in US2004156051A1 è necessaria la presenza di un polarizzatore per selezionare la polarizzazione circolare.

Tutti i sistemi che si basano su metodiche convenzionali hanno parti in movimento o che modulano il segnale, limitando quindi il loro utilizzo per lo studio di processi dinamici, ai tempi caratteristici delle parti in movimento o modulate.

Il metodo e il dispositivo della presente invenzione si propone di superare le difficoltà e gli svantaggi presenti nello stato dell'arte.

Scopo principale dell'invenzione è di attuare un metodo per la misura del dicroismo circolare di un campione, in cui un fascio di luce attraversa detto campione, e successivamente detto fascio attraversa un mezzo (PH) costituito da un film di materiale avente anisotropia ottica lineare spazialmente modulata e che i fasci diffratti sono rilevati e i segnali dei fasci diffratti sono inviati ad un computer che attraverso un software calcola la misura del dicroismo circolare, effettuando il rapporto delle intensità dei fasci diffratti.



Altro importante obiettivo è di realizzare un dispositivo che consenta di attuare il suddetto metodo di misura del dicroismo circolare.

Altra caratteristica è data dal fatto che il mezzo con anisotropia ottica lineare spazialmente modulata è un reticolo di diffrazione.

Altra caratteristica è data dal fatto che i sensori per il rilevamento dei fasci sono rivelatori multicanale di luce.

Altra caratteristica è data dal fatto che i rivelatori multicanale possono essere arrays di fotodiodi.

Altra caratteristica è data dal fatto che i rivelatori multicanale possono essere delle CCD (Charge coupled Devices).

Questo metodo e questo dispositivo consentono di realizzare uno spettrometro compatto per misure in tempo reale di dicroismo circolare .

Tale dispositivo permette di ottenere informazioni strutturali e enantiomeriche dettagliate su vari sistemi quali ad esempio, proteine, carboidrati, acidi nucleici, farmaci, cristalli liquidi, etc. La misura in tempo reale del dicroismo circolare permette lo studio di processi dinamici e della cinetica di molecole chirali.

Un dispositivo compatto permette la realizzazione di una versione portatile dello strumento.

Il metodo e il dispositivo proposti consentono i seguenti miglioramenti e vantaggi:

- 1) Il metodo si basa sull'uso di un singolo elemento, non sono richiesti altri elementi ottici (prismi, specchi, lamine, etc.), tutto ciò implica una riduzione delle perdite del segnale luminoso;



- 2) Le proprietà di dispersione del reticolo permettono di realizzare misure in tempo reale, il segnale ad ogni lunghezza d'onda diffratto a diversi angoli può infatti essere rivelato in parallelo da un array di fotodiodi o da una CCD;
- 3) non è necessario l'uso di luce polarizzata;
- 4) non sono necessari monocromatore e rivelatori sensibili alla fase;
- 5) non sono presenti elementi in movimento o modulati nel tempo;
- 6) non è necessario misurare l'intensità del fascio di luce incidente sul campione, né il metodo è sensibile a fluttuazioni della medesima intensità;
- 7) polarizzazione lineare o lineare casuale o luce non polarizzata possono essere usate per la misura del dicroismo circolare;
- 8) Il metodo non richiede complesse e ripetitive procedure di calibrazione.
- 9) Diminuzione del costo del prodotto perché privo degli elementi ottici, elettroottici presenti nei sistemi standard;
- 10) Incremento delle prestazioni, misure in tempo reale per assenza di elementi in movimento, procedure di calibrazione del sistema estremamente semplificate;
- 11) Misura in tempo reale implica la possibilità di investigare processi dinamici (nuove aree di mercato);
- 12) il dispositivo permette l'Integrazione in apparati multifunzione e misure "in situ".



Descrizione sintetica delle figure

Fig. 1 reticolo di diffrazione, rappresentazione schematica della modulazione spaziale dell'asse ottico nel materiale;

Fig. 2 schema del metodo conforme alla presente invenzione;

Fig. 3 vista schematica del dispositivo conforme alla presente invenzione.

Descrizione dell'invenzione

Il reticolo di diffrazione, sulle cui proprietà si basa il metodo proposto, è un film di un materiale avente anisotropia ottica lineare (dicroismo o birifrangenza lineare) spazialmente modulata. La dicitura anisotropia ottica spazialmente modulata nel presente contesto indica che:

- 1) L'angolo che l'asse ottico del materiale forma con la direzione x indicata nella figura 1, varia linearmente e con continuità in funzione della coordinata x.
- 2) L'orientazione dell'asse ottico è uniforme in funzione della coordinata y e z (figura 1).

Per illustrare il metodo proposto descriviamo brevemente le proprietà di trasmissione e diffrazione del suddetto reticolo.

Consideriamo un'onda piana monocromatica con polarizzazione arbitraria che incide lungo la normale (asse z, figura 1) sul reticolo. Usando il formalismo di Jones per descrivere la propagazione di luce polarizzata attraverso il suddetto reticolo, scriviamo nel seguente modo il vettore di Jones di un fascio di luce con polarizzazione arbitraria:^[1]

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \exp(i\theta) \end{pmatrix}, \quad (1)$$

Arverotta

dove E_x e E_y sono le componenti del campo lungo gli assi x e y mentre θ rappresenta la differenza di fase tra le due componenti.

La matrice di trasmissione del reticolo può essere scritta nel seguente modo:^[2]

$$T_r = \begin{vmatrix} a + 2b \cos qx & 2b \sin qx \\ 2b \sin qx & a - 2b \cos qx \end{vmatrix}$$

Nel caso di un materiale con dicroismo lineare indotto a è la trasmissione media del reticolo, e $b = \Delta T / 2$, dove ΔT è il dicroismo lineare. Nel caso di un materiale con birifrangenza lineare indotta $a = \cos(\Delta\phi)$ e $b = i(\sin(\Delta\phi)) / 2$ con $\Delta\phi = \pi \Delta n d / \lambda$, Δn è la birifrangenza, d è lo spessore dello strato di materiale e λ è la lunghezza d'onda dell'onda incidente.

Solo i fasci diffratti al primo ordine e l'ordine zero sono trasmessi da questo reticolo e i tre campi delle onde E_0 (ordine zero- fascio trasmesso), E_{+1} and E_{-1} possono essere scritti nel modo seguente:

$$\mathbf{E}_0 = a \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \exp(i\theta) \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$\mathbf{E}_{+1} = b(E_x - iE_y \exp(i\theta)) \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$\mathbf{E}_{-1} = b(E_x + iE_y \exp(i\theta)) \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \quad (4)$$

Arvotto

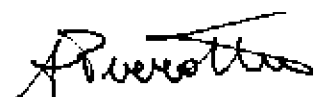
L'onda trasmessa, ordine zero, (2), ha lo stesso stato di polarizzazione dell'onda incidente ma la sua ampiezza è ridotta del fattore a . Il fascio diffratto al primo ordine $+1$ (vedi eq. 3) è un'onda con polarizzazione circolare sinistrorsa ma la sua ampiezza è proporzionale all'ampiezza della componente con polarizzazione circolare destrorsa dell'onda incidente. Il fascio diffratto all'ordine -1 ha polarizzazione circolare destrorsa ma la sua ampiezza è proporzionale all'ampiezza della componente sinistrorsa dell'onda incidente (vedi eq. 4).

In ogni caso la diffrazione avviene solo sui primi ordini $+1$ e/o -1 . Se il fascio incidente è polarizzato ellitticamente, in funzione della direzione di rotazione (elicità destrorsa o sinistrorsa) e dell'ellitticità, si può realizzare trasferimento di energia tra i due fasci diffratti, tuttavia la somma delle intensità dei due fasci rimane costante. In particolare 1) se il fascio incidente sul reticolo è polarizzato linearmente le intensità dei due fasci diffratti sono uguali, 2) se è invece polarizzato circolarmente solo l'ordine $+1$ o -1 è presente in relazione alla elicità.

Sulla base delle proprietà del reticolo di diffrazione appena descritto, il metodo da noi proposto per misure di dicroismo circolare può essere così descritto, seguendo lo schema riportato in figura 2.

Il dicroismo circolare è generalmente calcolato attraverso una misura di intensità trasmessa quando un fascio con polarizzazione circolare destrorsa o sinistrorsa incide sul campione usando la seguente espressione:

$$\Delta A = \log \frac{I_{OL}}{I_{TL}} - \log \frac{I_{OR}}{I_{TR}} \quad (5)$$



dove I_{0L} e I_{0R} sono le intensità di fasci polarizzati destrorsi e sinistrorsi che alternativamente incidono su un sistema (campione), mentre I_{TL} e I_{TR} sono, rispettivamente le intensità della luce trasmessa polarizzata circolare sinistrorsa e destrorsa.

Nel metodo proposto il fascio di luce che incide sul campione da analizzare può avere una polarizzazione lineare o lineare con direzione casuale o luce non polarizzata, nel caso in cui si analizzino sistemi isotropi, liquidi, soluzioni, etc.. Nel caso di analisi di sistemi che presentano birifrangenza lineare (cristalli, polimeri orientati, cristalli liquidi etc.) il metodo richiede l'utilizzo di luce non polarizzata o con polarizzazione lineare casuale.

La trattazione sarà limitata all'uso di fascio di luce linearmente polarizzata, ne sarà quindi discussa l'estensione a luce non polarizzata.

Nel caso di un'onda linearmente polarizzata il fascio incidente può essere considerato come composto da due onde circolarmente polarizzate opposte (una circolare destrorsa ed una sinistrorsa) e con uguale ampiezza. Questo ci permette di scrivere il vettore di Jones dell'onda incidente in termini di stati circolarmente polarizzati opposti, destrorso e sinistrorso:

$$\mathbf{E}_0 = \frac{E_x}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} + \frac{E_x}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$$

Se il sistema (o campione da analizzare, nel nostro caso) che viene attraversato da questa onda, ha dicroismo circolare, la componente polarizzata



circolare destrorsa è assorbita differentemente dalla componente sinistrorsa in funzione del segno del dicroismo circolare. Come conseguenza l'onda trasmessa dal campione avrà uno stato di polarizzazione ellittico il cui vettore di Jones

$$\mathbf{E}_T = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \exp(i\theta) \end{pmatrix}$$

può essere espresso in termini delle componenti circolari destrorsa e sinistrorsa nel seguente modo:

$$\mathbf{E}_T = \frac{1}{2} (E_x - iE_y \exp(i\theta)) \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} + \frac{1}{2} (E_x + iE_y \exp(i\theta)) \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}.$$

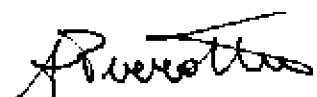
Se il reticolo è posto subito dopo il campione, l'onda proveniente (trasmessa o riflessa) dal campione che incide sul reticolo verrà diffratta nel modo descritto sopra.

Usando quindi le espressioni (3) e (4) è possibile scrivere le intensità dei fasci diffratti dal reticolo nel seguente modo:

$$I_{+1} = 2b^2 I_{TR} \quad \text{and} \quad I_{-1} = 2b^2 I_{TL}. \quad (6)$$

Nel caso di polarizzazione lineare del fascio incidente sul campione, l'intensità della componente polarizzata circolare sinistrorsa, I_{0L} , e l'intensità della componente circolare destrorsa, I_{0R} , sono uguali pertanto possiamo scrivere $I_{0L} = I_0/2$ e $I_{0R} = I_0/2$, in termini dell'intensità totale incidente sul campione, I_0 ; mentre usando l'espressione (6), I_{TL} e I_{TR} possono essere scritte in termini delle intensità dei fasci diffratti dal reticolo, I_{+1} e I_{-1} .

Quindi la (5) diventa



$$\Delta A = \log \frac{I_0 2b^2}{2I_{-1}} - \log \frac{I_0 2b^2}{2I_{+1}} = \log \frac{I_{+1}}{I_{-1}} \quad (7)$$

L'equazione (7) dimostra che il dicroismo circolare può essere facilmente calcolato semplicemente effettuando il logaritmo del rapporto delle intensità dei fasci diffratti dal reticolo.

Il metodo descritto non richiede necessariamente l'uso di luce polarizzata linearmente da inviare sul campione, è infatti possibile usare come luce incidente una luce con polarizzazione lineare che varia in maniera casuale o una luce non polarizzata. Ciò si rende necessario per l'analisi di campioni ordinati che presentano anche birifrangenza lineare.

Nel caso più generale di luce non polarizzata l'onda incidente può essere sempre scritta come composta da due onde con stati di polarizzazione circolare opposta, dove però le ampiezze delle onde componenti E_x ed E_y e la fase θ variano in maniera casuale nel tempo. Pertanto si può scrivere l'onda nel seguente modo:

$$\mathbf{E}_0(t) = \frac{1}{2} (E_x(t) - iE_y(t)\exp(i\theta(t))) \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} + \frac{1}{2} (E_x(t) + iE_y(t)\exp(i\theta(t))) \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}.$$

Quindi

$$\mathbf{E}_0(t) = A(t)\exp(i\theta_1(t)) \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} + B(t)\exp(i\theta_2(t)) \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$$



Effettuando una media temporale su un intervallo di tempo più lungo di $1/\Delta\nu$, dove $\Delta\nu$ è la larghezza di banda della radiazione stessa, si dimostra che $\langle A(t) \rangle = \langle B(t) \rangle$.^[1]

Il reticolo mantiene pertanto le stesse proprietà di diffrazione anche per luce non polarizzata o con polarizzata lineare casuale.

L'unico elemento ottico necessario nel metodo descritto è un reticolo, pertanto esso possiede anche selettività spettrale, intendendo con ciò che le onde a diverse lunghezze d'onda che incidono sul reticolo sono diffratte ad angoli diversi. Usando due rivelatori multicanale, tipo array di fotodiodi o CCD (charge coupled device) è possibile l'acquisizione contemporanea delle intensità dei fasci diffratti alle diverse lunghezze d'onda, è pertanto misurare simultaneamente il dicroismo circolare in tutto l'intervallo spettrale della sorgente di luce usata.

Il metodo proposto non richiede una particolare procedura per la caratterizzazione del reticolo come per esempio la misura dell'efficienza di diffrazione e la sua determinazione ad ogni lunghezza d'onda, poiché si basa semplicemente sul rapporto delle intensità dei fasci diffratti. Film di materiali che possiedano solo una o ambedue le anisotropie indicate (dicroismo lineare o birifrangenza) possono essere usati per la realizzazione del reticolo. Non è richiesta una procedura di calibrazione del dispositivo nell'intervallo di lunghezze d'onda di interesse, ma solo l'esistenza di una anisotropia ottica in quell'intervallo.



La fig.3 illustra in modo schematico un dispositivo conforme all'invenzione. Un fascio di luce L attraversa il campione S ed il reticolo di diffrazione PH, avente anisotropia ottica lineare spazialmente modulata. I fasci diffratti al primo ordine I_{+1} e I_{-1} vengono rilevati dai sensori di luce multicanale CCd1 e CCd2 che trasmettono i relativi segnali al computer PC che attraverso un appropriato software calcola la misura del dicroismo circolare, effettuando il logaritmo del rapporto delle intensità dei fasci diffratti.

Il trovato, bene inteso, non si limita alla rappresentazione data dalle tavole ma può ricevere perfezionamenti e modifiche dall'uomo del mestiere senza uscire per altro dal quadro del brevetto.

La presente invenzione consente numerosi vantaggi ed il superamento di difficoltà che non potevano essere vinte con i sistemi attualmente in commercio.

Bibliografia:

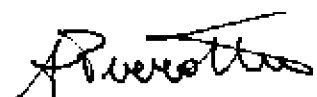
[1] R.M.A. Azzam and N.M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, Elsevier B.V (1987)

[2] L. Nikolova and T. Todorov, Optica Acta, 31 579588 (1984)

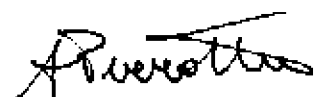


Rivendicazioni

1. Metodo per la misura del dicroismo circolare di un campione in cui un fascio di luce attraversa detto campione caratterizzato dal fatto che successivamente detto fascio attraversa un reticolo e che i fasci diffratti sono rivelati e i segnali dei fasci diffratti sono inviati ad un computer che attraverso un software calcola la misura del dicroismo circolare, effettuando il logaritmo del rapporto delle intensità dei fasci diffratti.
2. Metodo per la misura del dicroismo circolare secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che il reticolo possiede anisotropia ottica lineare spazialmente modulata.
3. Metodo per la misura del dicroismo circolare secondo la rivendicazione 2 caratterizzato dal fatto che l'anisotropia ottica lineare può essere birifrangenza e/o dicroismo.
4. Metodo per la misura del dicroismo circolare secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che il fascio di luce è polarizzato linearmente o non polarizzato o con polarizzazione lineare casuale.
5. Metodo per la misura del dicroismo circolare secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che il fascio che incide sul campione è un fascio di luce policromatica o bianca.
6. Metodo per la misura del dicroismo circolare secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che permette la separazione spettrale del fascio proveniente dal campione quando detto fascio è trasmesso dal reticolo.



7. Metodo per la misura del dicroismo circolare secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che permette la misura contemporanea del dicroismo circolare in tutto l'intervallo spettrale della sorgente utilizzata e della sensibilità dei rivelatori.
8. Metodo per la misura del dicroismo circolare secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che i rivelatori utilizzati sono sensori multicanale
9. Dispositivo per la misura del dicroismo circolare di un campione che presenta un fascio di luce che attraversa detto campione caratterizzato dal fatto che detto dispositivo presenta un reticolo successivamente attraversato da detto fascio, che dei rivelatori rivelano i fasci diffratti e inviano i relativi segnali ad un computer che attraverso un software calcola la misura del dicroismo circolare, effettuando il logaritmo del rapporto delle intensità dei fasci diffratti.
10. Dispositivo per la misura del dicroismo circolare secondo la rivendicazione 9 caratterizzato dal fatto che il reticolo possiede anisotropia ottica lineare spazialmente modulata.
11. Dispositivo per la misura del dicroismo circolare secondo la rivendicazione 10 caratterizzato dal fatto che l'anisotropia ottica lineare può essere birifrangenza e/o dicroismo.
12. Dispositivo per la misura del dicroismo circolare secondo la rivendicazione 11 caratterizzato dal fatto che il fascio di luce è polarizzato linearmente o non polarizzato o con polarizzazione lineare casuale.



13. Dispositivo per la misura del dicroismo circolare secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che il fascio che incide sul campione è un fascio di luce policromatica o bianca.
14. Dispositivo per la misura del dicroismo circolare secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che permette la separazione spettrale del fascio proveniente dal campione quando detto fascio è trasmesso dal reticolo.
15. Dispositivo per la misura del dicroismo circolare secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che permette la misura contemporanea del dicroismo circolare in tutto l'intervallo spettrale della sorgente utilizzata e della sensibilità dei rivelatori.
16. Dispositivo per la misura del dicroismo circolare secondo la rivendicazione 9 caratterizzato dal fatto che i rivelatori utilizzati sono sensori multicanale.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "P. Verotta", located in the bottom right corner of the page.

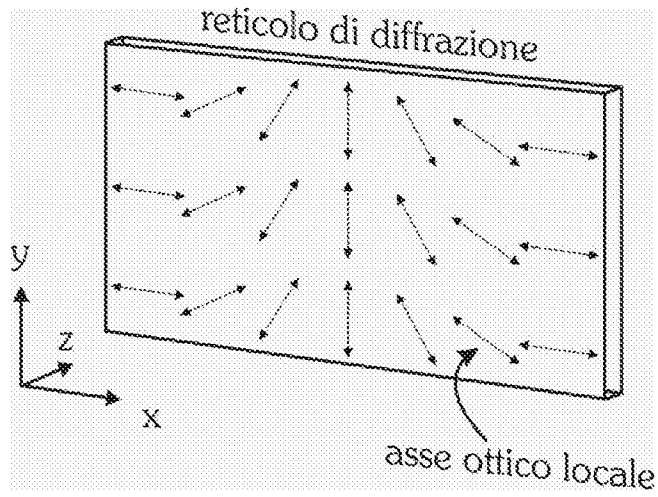


Fig. 1

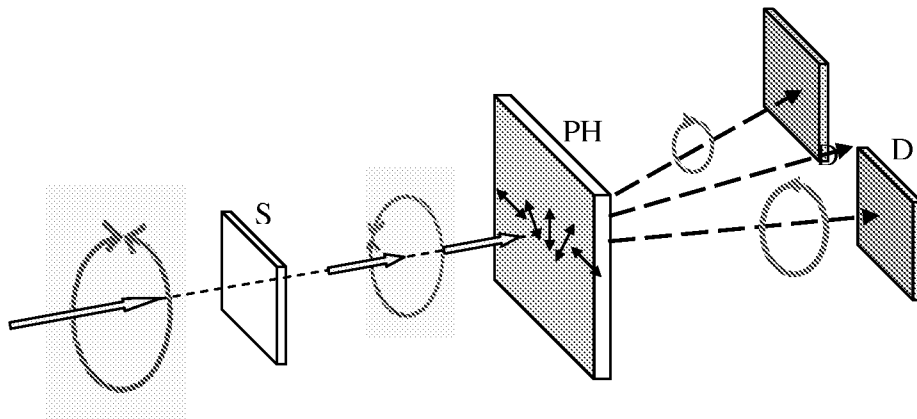


Fig. 2

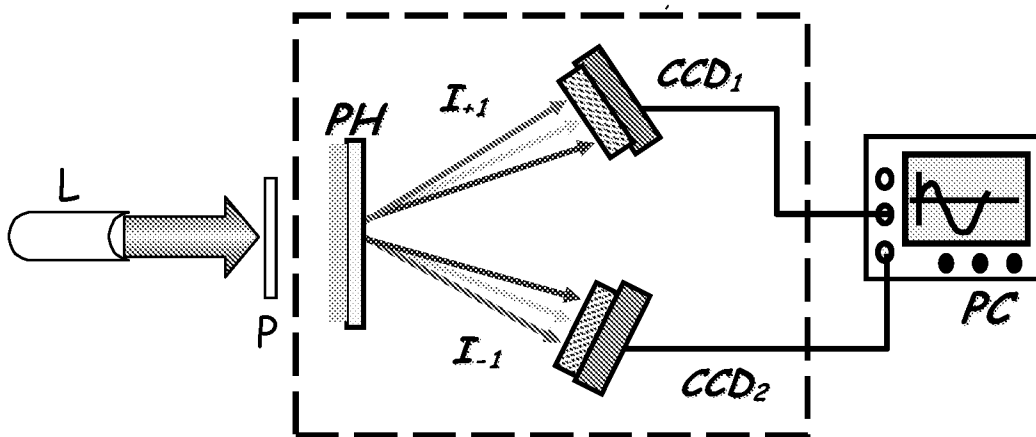


Fig. 3

Arverotta