Spektrometr pro měření Ramanovy optické aktivity: proč a jak. Optická sestava a využití motorizovaných jednotek.

Josef Kapitán







Centrum digitální optiky

Digitální Ramanova spektroskopie a Ramanova optická aktivita





Projekt TE01020229 je řešen s finanční podporou TA ČR





Rezonanční Ramanův rozptyl



Ramanova spektra myoglobinu

Optická aktivita

'opticky aktivní' systém – rotace roviny polarizace lineárně polarizovaného záření (optická rotace)



Optická aktivita:

 rozdílná odezva systému vůči levo- a pravotočivě polarizovanému záření

- diferenční technika

 rozdíl v odezvě molekuly (Ramanově rozptylu) vůči levo- a pravo-točivě kruhově polarizovanému záření

Modulační schéma



- diferenční technika

 rozdíl v odezvě molekuly (Ramanovu rozptylu) vůči levo- a pravo-točivě kruhově polarizovanému záření

Možno volit:

- excitační vlnovou délku
- geometrii rozptylu
- modulační schéma

Modulační schéma



- umožňuje určit absolutní konfiguraci,
- poskytuje informace o prostorovém uspořádání chirálních molekul v roztoku



- Využitelná pro velký rozsah látek



Určení absolutní konfigurace molekul





Barron et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997, 36, 885

Haesler et al. 2007. Nature 446, 526





1295 ,1316

wavenumber / cm^{-1}

Blanch et al., Vib. Spectrosc. 35 (2004) 87

Nukleové kyseliny a viry



Virus vignové mozaiky

ROA poskytuje informaci o proteinové obálce viru (beta barel) i struktuře nukleové kyseliny v jádru (jednovláknová RNA, A typ) Blanch et al., 2002. J. Gen. Virol. 83, 2593.

1600

1400





laser

Základní parametry určující návrh optické sestavy:

- požadované spektrální rozlišení
- maximální intenzita ozáření (W/m²) vzorku
- často: množství (objem) vzorku



Abbého invariant

 $n_0 h_0 \sin \theta_0 = n_i h_i \sin \theta_i \dots = n'_0 h'_0 \sin \theta'_0$

Zákon zachování etendue

$$n_0^2 \pi s_0 \sin^2 \theta_0 = \dots n_i^2 \pi s_i \sin^2 \theta_i = \dots n_0^2 \pi s_0' \sin^2 \theta_i' = \phi/L_R$$



ROA Spektrometr založený na pravoúhlé geometrii rozptylu



L. D. Barron, J. Raman Spectrosc. 18, 281 (1987).

W. Hug, Appl. Spectrosc. 35, 115 (1981)





Řešení 1: použití vláknové optiky



W. Hug, J. Raman Spectrosc. 30, 841 (1999).

Řešení 2: krájení štěrbiny (slit slicing)



Fig. 1



I. S. Bowen, Astrophys. J., 1938, 88, 113

Řešení 3: použití kódovaných apertur



Hadamardova maska

M. E. Germ, Appl. Optics, 2006, 45, 2965



laser

Czerny-Turnerův spektrograf



Czerny-Turnerův spektrograf



Výhody:

- vysoká odrazivost zrcadel
- achromatické
- nízká úroveň zbloudilého záření (dvojité / trojité monochromátory)



Czerny-Turnerův spektrograf



Omezující faktory:

malá světelnost (max F/4)
astigmatizmus (řešitelné za použití korekční zrcadlové optiky)





Interferometry (používané) v Ramanově spektroskopii



Michelsonův interferometr

Harlanderův interferometr

Ramanova optická aktivita: Eliminace ofsetů – vytváření virtuálních enantiomerů



W. Hug: Appl Spectrosc 2003 57 1

Použití motorizovaných jednotek v ROA spektrometru



Digitální Ramanova spektroskopie a Ramanova optická aktivita

Činnosti v rámci pracovního balíčku:

1. **Provádění analýzy komplexního optického uspořádání spektrometru** Odpovědný realizátor: UP

Konzultant: Meopta 03/2012 – 03/2013



excitační záření

rozptýlené Ramanovo záření

Volba materiálů a technologií opracování pro stavbu objektivů v UV oblasti
Odpovědný realizátor: Meopta
03/2012 – 12/2013

Digitální Ramanova spektroskopie a Ramanova optická aktivita

Činnosti v rámci pracovního balíčku:

3. Provádění analýzy využití různých typů polohovacích zařízení pro pohyblivé části spektrometru

Odpovědný realizátor: Zebr Konzultant: UP 03/2012 – 12/2013





