

Ultraschnelle zweidimensionale Spektroskopie

Michael Thorwart



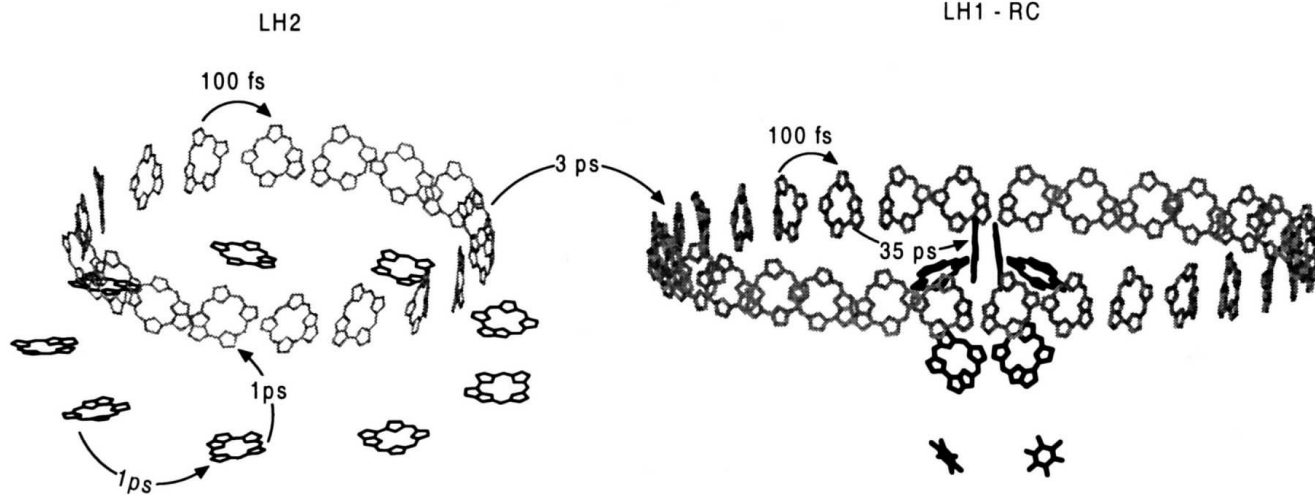
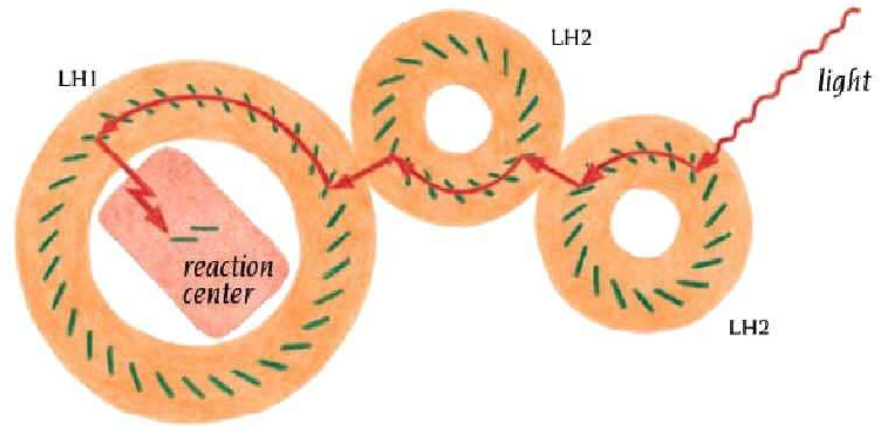
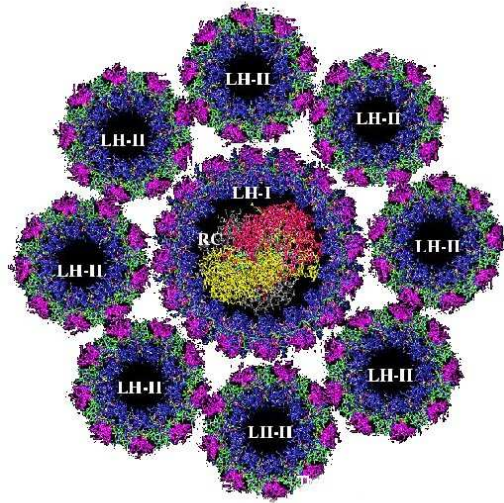
Studierendenseminar WS 2009/10

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 17. Dezember 2009

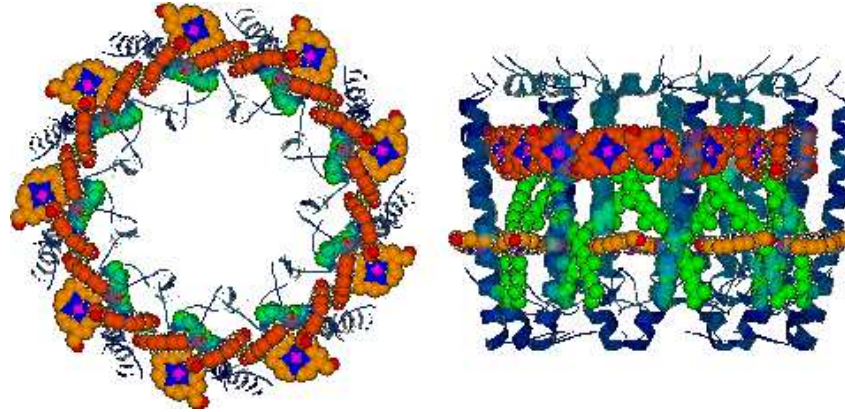
Übersicht

- Einleitung: Fleming-Experiment: Photosynthese-Systeme
- Varianten der 2D-Spektroskopie
- Das grundlegende Prinzip der 2D-Spektroskopie:
 - Sequenz von drei ultrakurzen Laserpulsen
 - 1D-Fourier-Absorptionsspektroskopie
 - *free induction decay*
 - nichtlineare 2D-Fourier-Spektroskopie

Quanten-Kohärenz in Biomolekülen

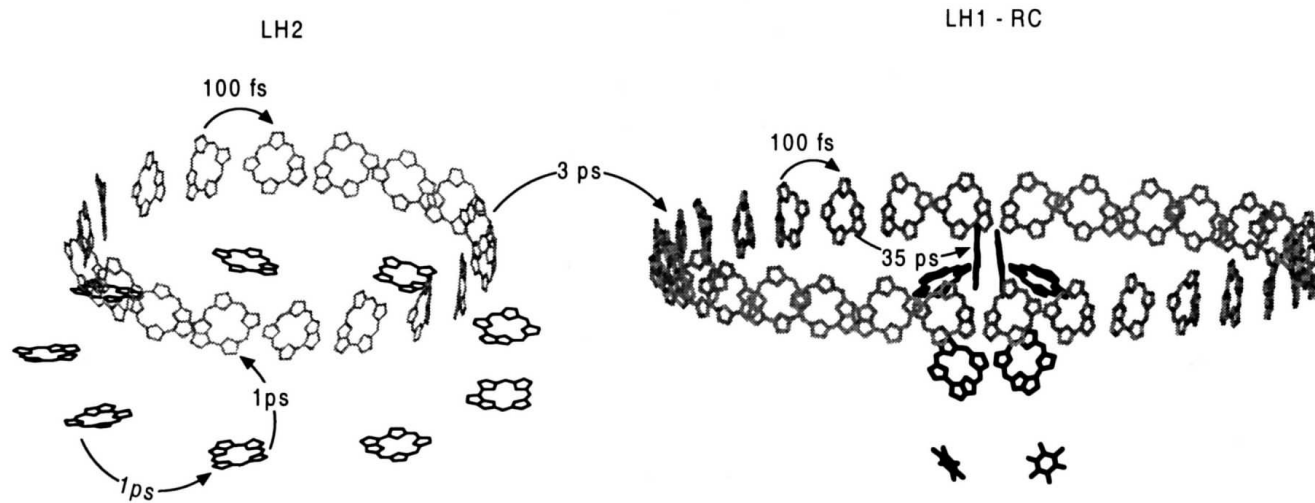


Energietransfer in Biomolekülen



LH-2 antenna complex of Rps. Acidophila.

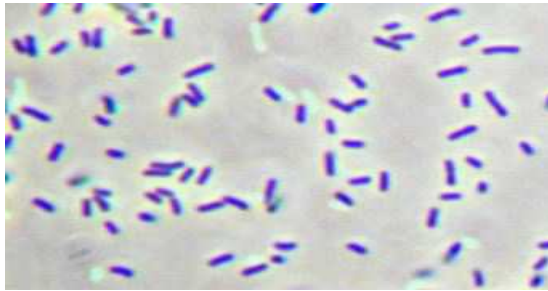
B850 Bacteriochlorophylls, B800 Bacteriochlorophylls, Carotenoids, Polypeptides



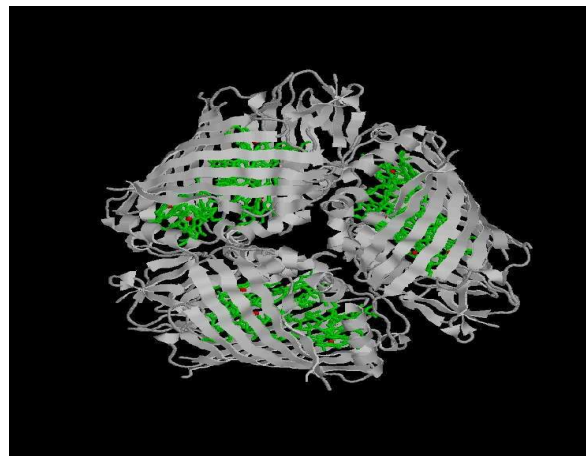
Biomolekulare Quantenkohärenz: Experiment

G. Engel *et al.* (Berkeley), *Nature* **446**, 782 (2007)

Fenna-Matthews-Olson Komplex des grünen Schwefelbakteriums *Chlorobium tepidum*



Light micrograph



FMO complex

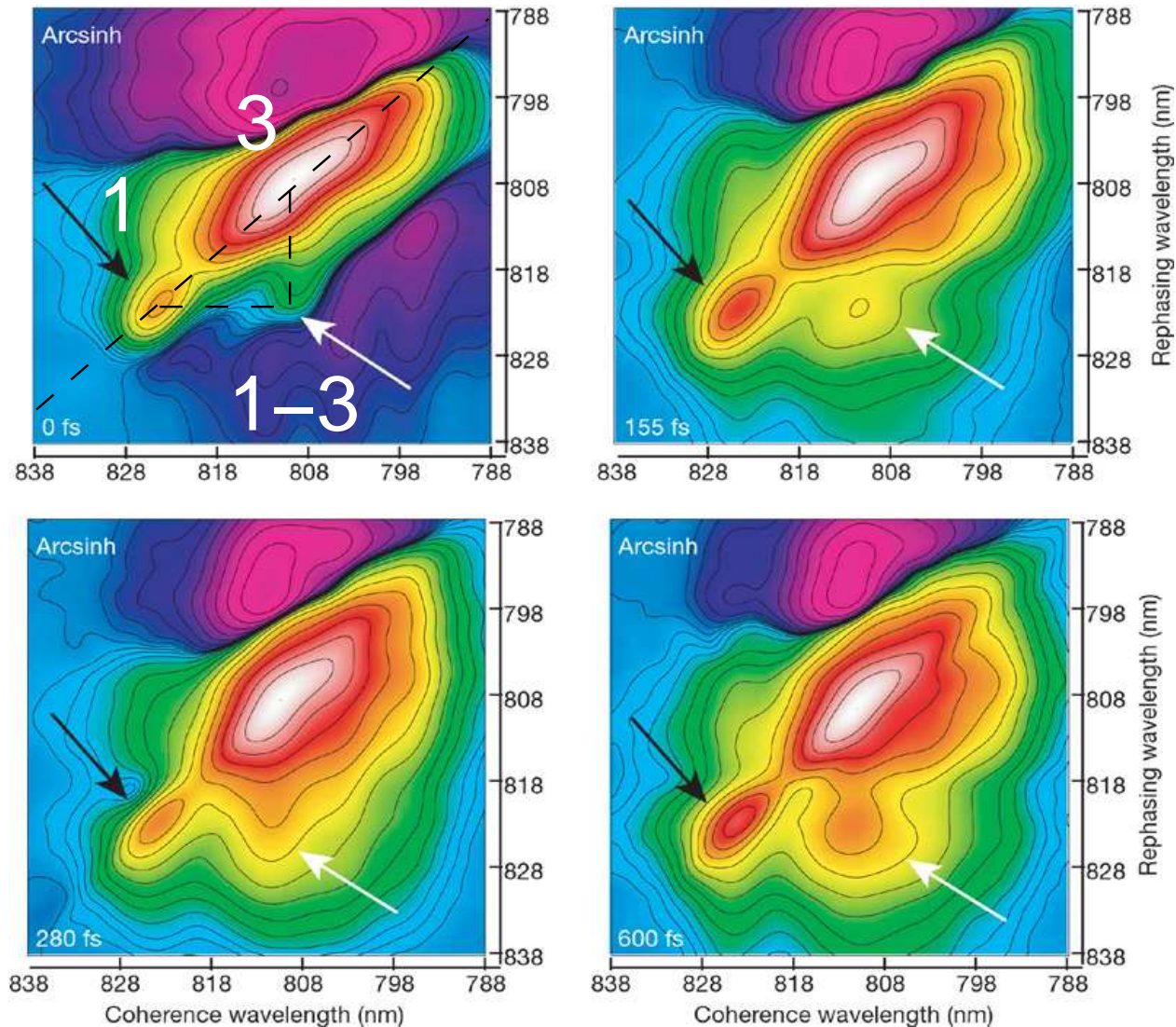


hot spring (50°C)

Biomolekulare Quantenkohärenz: Experiment

G. Engel *et al.* (Berkeley), Nature 446, 782 (2007)

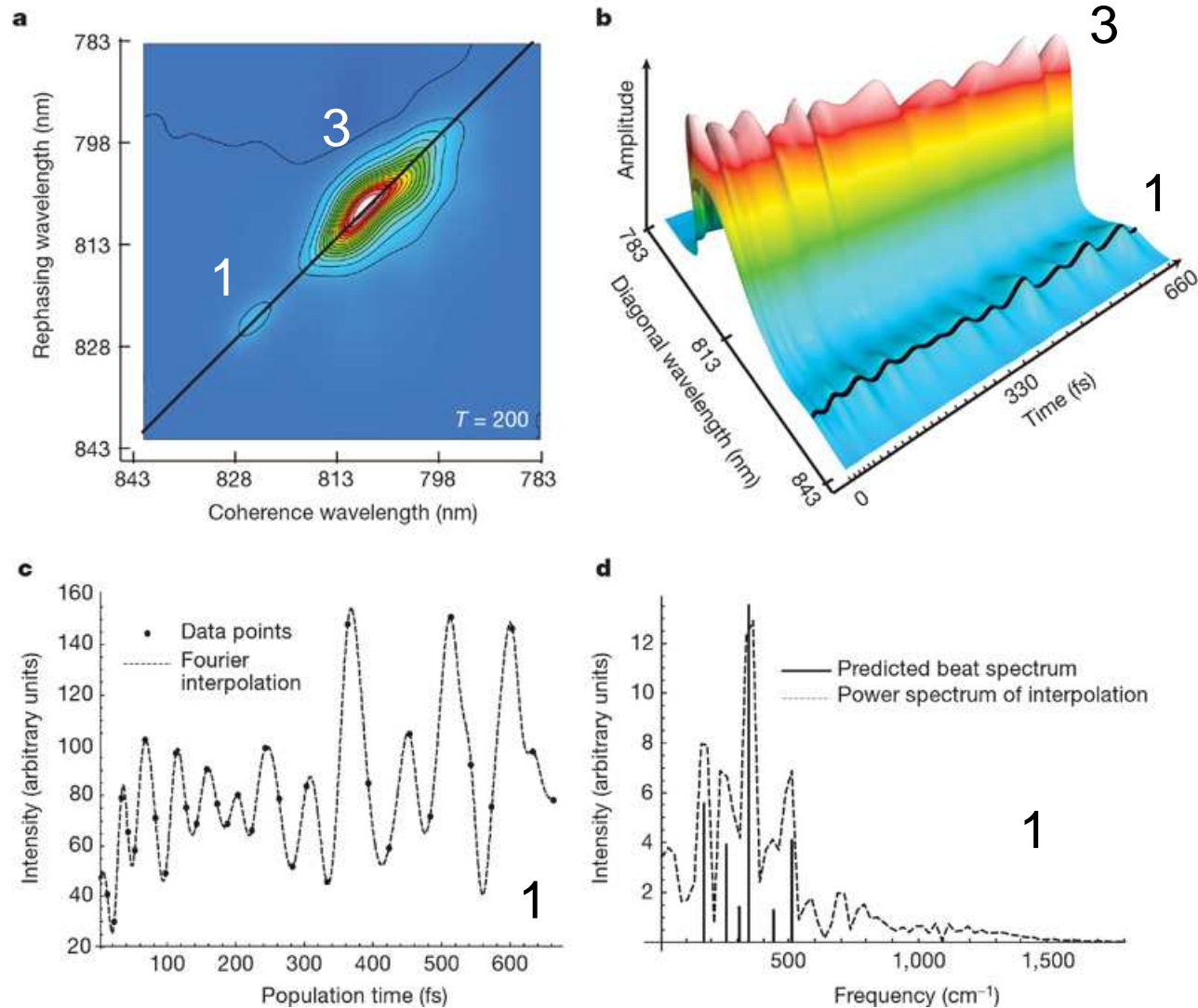
Ultraschnelle 2D Elektronenspektroskopie des FMO-Komplexes



Biomolekulare Quantenkohärenz: Experiment

G. Engel *et al.* (Berkeley), Nature **446**, 782 (2007)

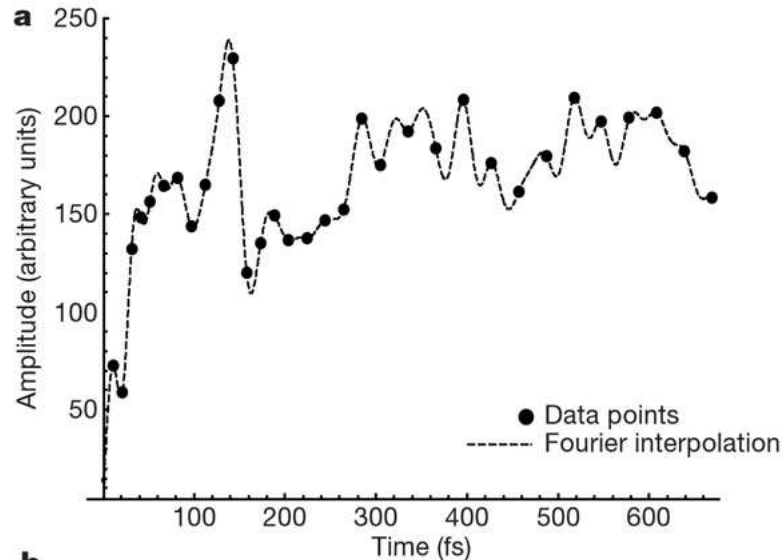
Exzitonische Kohärenz: Diagonalelemente



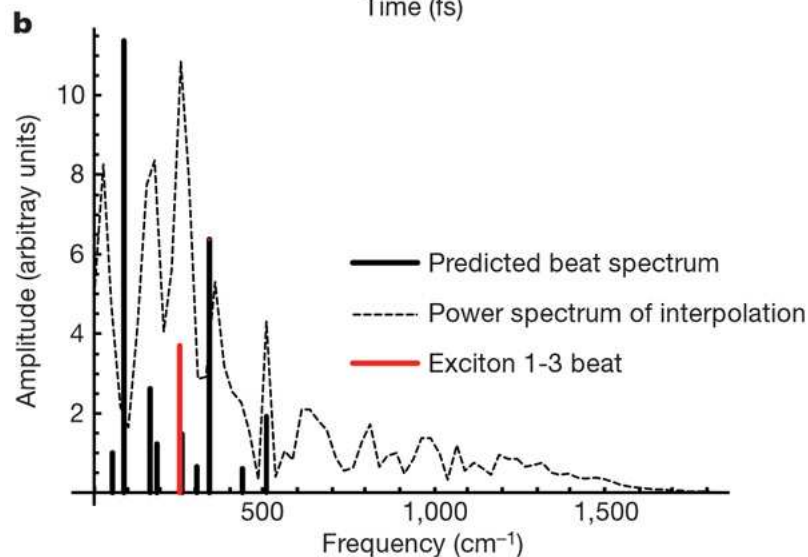
Biomolekulare Quantenkohärenz: Experiment

G. Engel *et al.* (Berkeley), Nature **446**, 782 (2007)

Exzitonische Kohärenz: off-Diagonalelemente 1-3



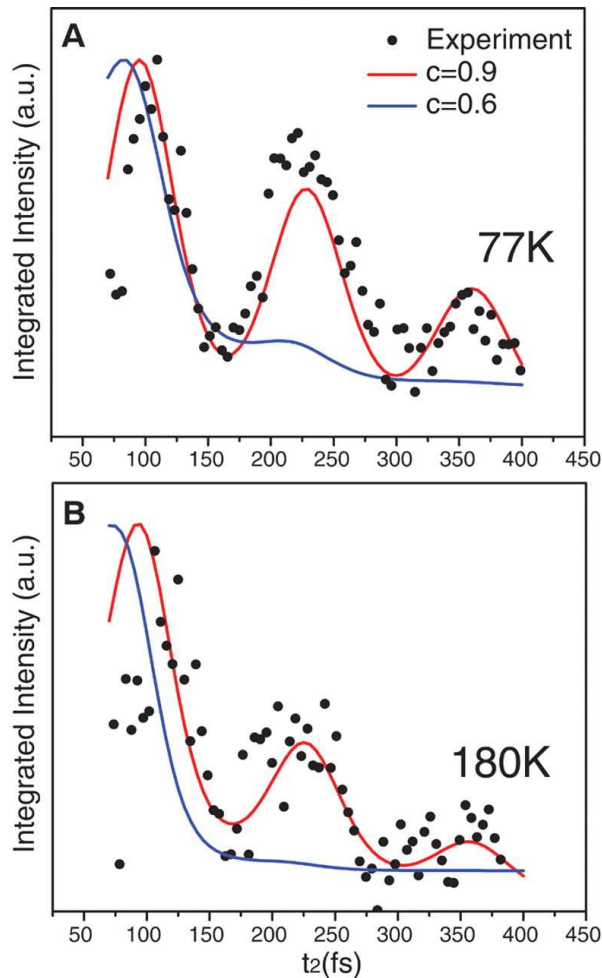
- langlebige Quantenkohärenz: ~ 660 fs! System: 10 fs
- zeigt sich als Quantum-Schwebung
- Temperatur 77 K



Biomolekulare Quantenkohärenz: Experiment

2-color electronic coherence photon echo experiment

Lee, Cheng, Fleming, Science **316**, 1462 (2007)



- Reaktionszentrum von Purpurbakterien
- Quantenkohärente Oszillationen
 - bei 77 K: ~ 440 fs
 - bei 180 K: ~ 310 fs

Varianten der 2D-Spektroskopie

- **2D-NMR Spektroskopie COSY**
 - benützt Kernspin-Freiheitsgrad
 - sehr erfolgreich, Nobelpreis Chemie 1991, Prof. Ernst
- **2D-Elektronenspektroskopie**
 - Ladungsfreiheitsgrad, elektronische Zustände in Molekülen
- **2D-Infrarot-Spektroskopie**
 - benützt Vibrationszustände in Molekülen, ultraschnell
 - Konformationszustände cis-trans

Ultraschnelle 2D-Spektroskopie: Prinzip

Laser erzeugen kurze Lichtpulse im Bereich von $\text{fs} = 10^{-15} \text{ s}$

- **Ziel:** Untersuchung von
 - ultraschnellen dynamischen Prozessen in Molekülen
 - intra- und intermolekularer Energietransfer
 - Relaxation zwischen rotatorischen und Vibrationszuständen von Molekülen
 - der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen (Ladungstransfer)
(Zewail, Nobelpreis für Chemie 1999)
- “Femtochemie”

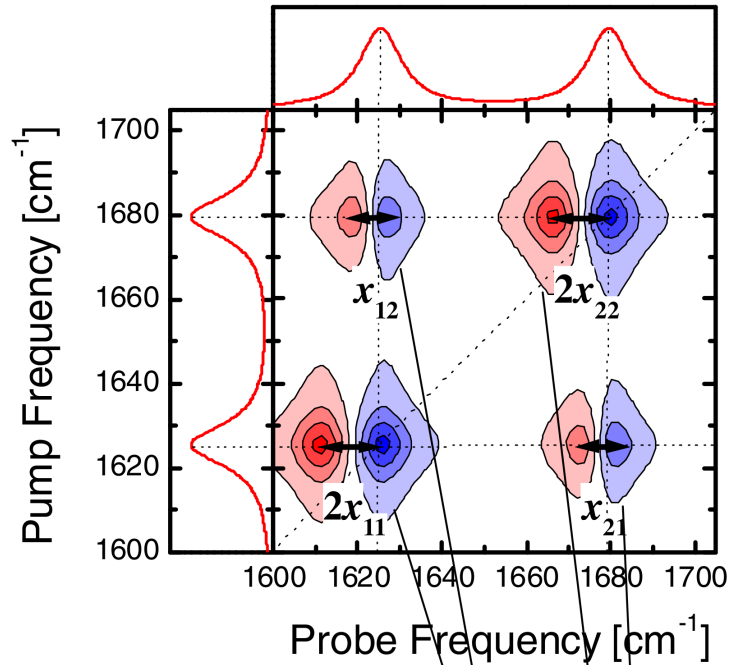
Ultraschnelle 2D-Spektroskopie: Prinzip

Serie von Lichtpulsen: Puls-Abfrage-Technik (“pump-probe”)

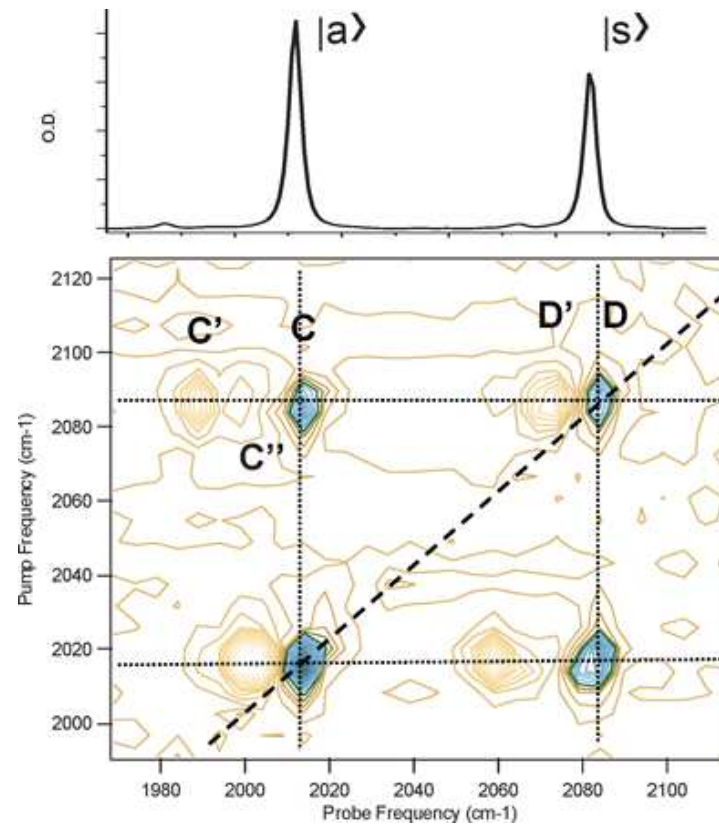
- 1. Lichtpuls bringt Molekül in einen kurzlebigen Anregungszustand
- 2. Lichtpuls fragt durch Messung der entstandenen kurzlebigen Absorption dieses Zustandes die erreichte Anregung ab
- Variiere nun Zeitintervall zwischen erstem und zweitem Puls
⇒ aus Änderung des Abfrage-Signals folgt Lebensdauer des angeregten Zustandes
- Fourier-Trafo ergibt die beteiligten Frequenzen

Ultraschnelle 2D-Spektroskopie: Prinzip

typische Spektren:



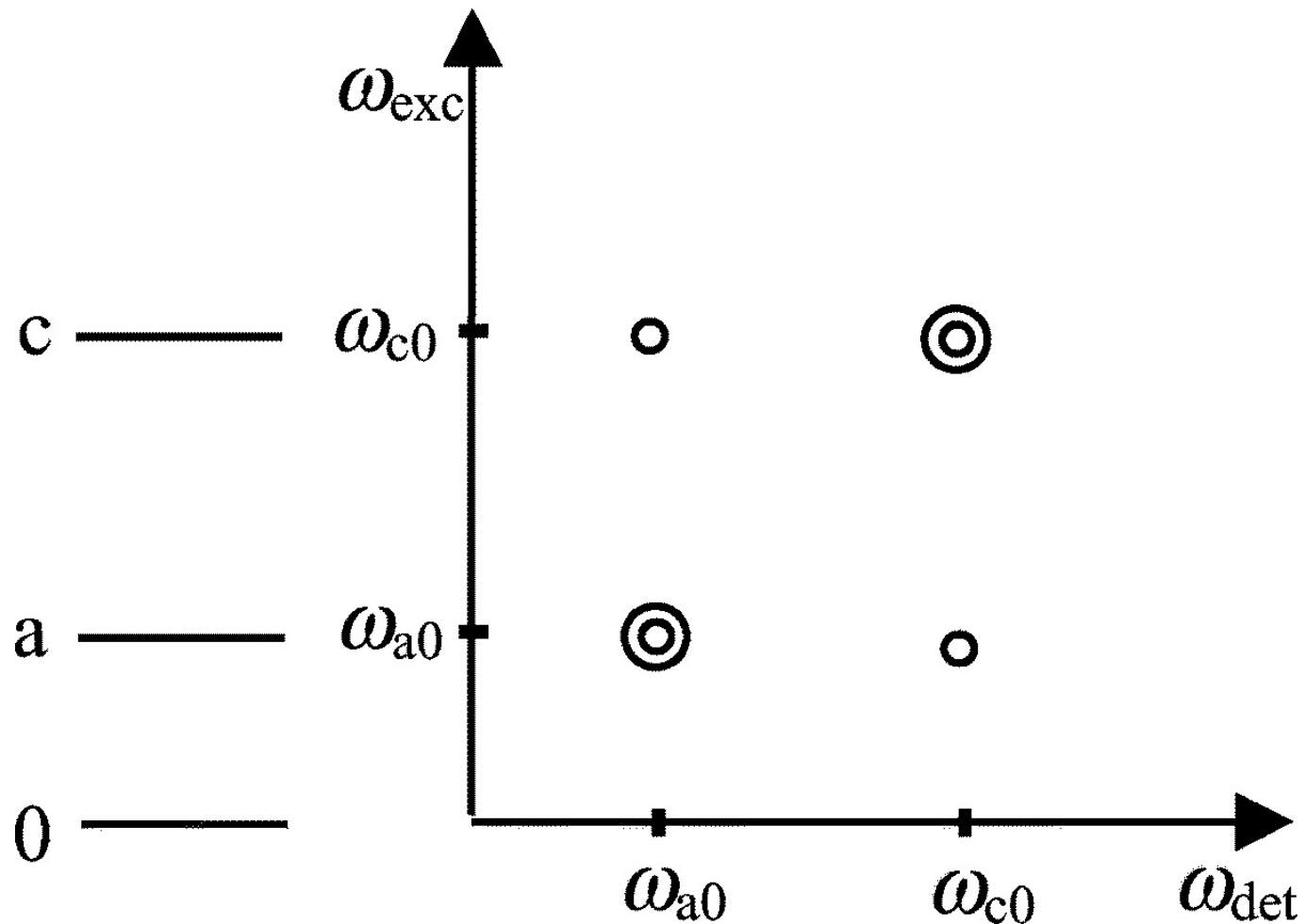
$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \beta \\ \beta & \epsilon_2 \end{pmatrix}$$



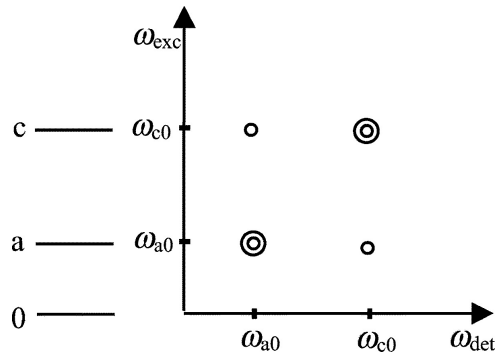
Ultraschnelle 2D-Spektroskopie: Prinzip

hier: Doppelresonanzspektroskopie:

Anregung **monochromatische Welle**, kein Puls!



Ultraschnelle 2D-Spektroskopie: Prinzip



Anregung bei $\omega_{\text{ex}} = \omega_{a0}$:

- Resonanz bei $\omega_{\text{det}} = \omega_{a0}$
- Depopulation des Grundzustandes 0
- \Rightarrow bei $\omega_{\text{det}} = \omega_{c0}$ gibt es nur eine kleinere Resonanz, da weniger Besetzung in 0 vorhanden ist
- Andererseits: stimulierte Emission von a nach 0 sorgt wieder für zunehmende Besetzung von 0 und reduziert die Absorption bei $\omega_{\text{det}} = \omega_{a0}$ um denselben Betrag der Depopulation.
- Dies geschieht nicht bei $\omega_{\text{det}} = \omega_{c0}$.
- $\Delta S(\omega_{\text{ex}} = \omega_{a0}, \omega_{\text{det}} = \omega_{a0}) = 2\Delta S(\omega_{\text{ex}} = \omega_{a0}, \omega_{\text{det}} = \omega_{c0})$

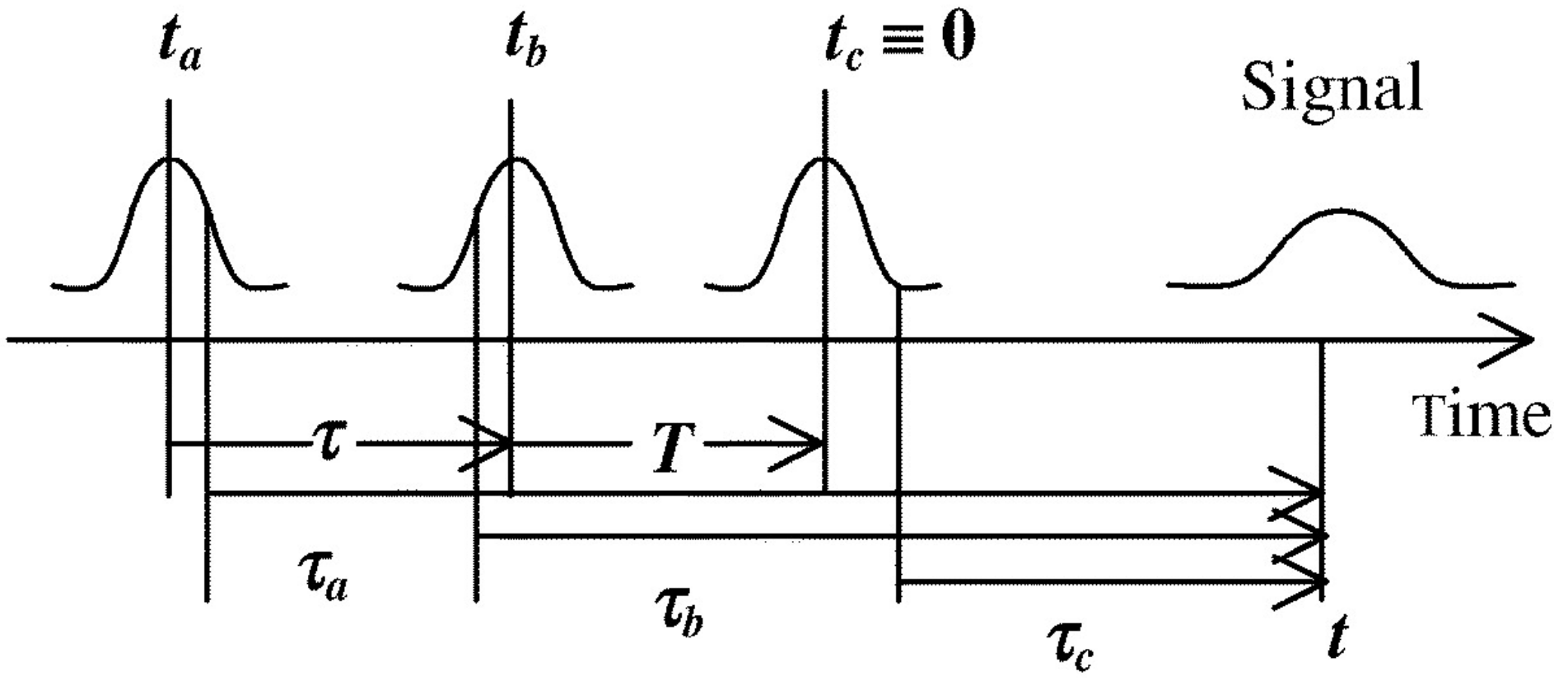
Ultraschnelle 2D-Spektroskopie: Pulsfolge

in Wahrheit komplizierter: Sequenz von drei kurzen Pulsen

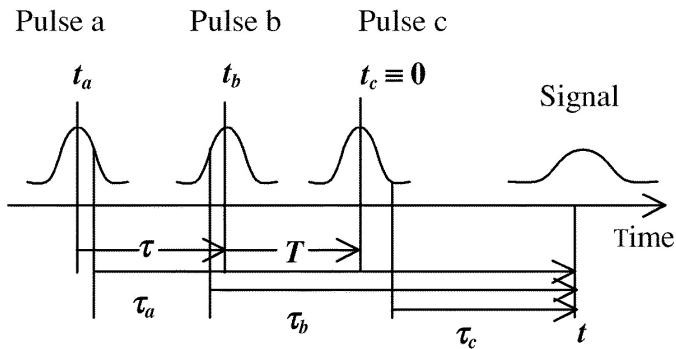
Pulse a

Pulse b

Pulse c

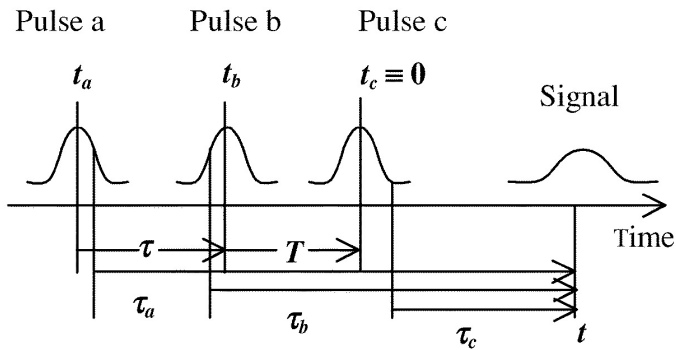


Ultraschnelle 2D-Spektroskopie: Pulsfolge



- Erster Puls a:** Anregung des Elektrons & Oszillation bei natürlicher Übergangsfrequenz in der Zeit τ (*free induction decay*)
("Anschieben und Loslassen der Schaukel")
- Zweiter Puls b:** Verstärkt oder reduziert Oszillation, je nach Frequenz und Länge von τ ("Störung der Schaukel").
Dieses Mischen wird über Zeit T relaxatieren.
- Dritter Puls c (Messpuls):** Regt das System wieder an.
Reaktion des Systems, je nachdem wo es sich gerade befindet (festgelegt durch T).

Ultraschnelle 2D-Spektroskopie: Pulsfolge



4. abgestrahltes Signal $E_S(t, \tau, T)$ wird als Funktion der Zeit t nach dem dritten Puls detektiert.
 \Rightarrow Fourier-Trafo $E_S(\omega_t, \tau, T)$
5. Variiere τ . Damit variiert man den Zeitpunkt, bis zu dem das System sich frei entwickelt hat.
 \Rightarrow Fourier-Trafo $E_S(\omega_t, \omega_\tau, T)$

Vergleich NMR-optische 2D Spektroskopie

- Probengröße:
NMR: $\lambda/100$
Optisch: 100λ
⇒ viel feinere Sonde (höhere Ortsauflösung)
- Pulsdauer:
NMR: relativ lang (Kerne bewegen sich)
Optisch: extrem kurz, Kern effektiv statisch
⇒ viel schnellere Sonde (höhere Zeitauflösung)

2D Spektroskopie: Theorie

- **Laserpuls:** $E(\vec{r}, t) = e(t - \frac{\vec{k}\vec{r}}{\omega}) \cos \phi(t - \frac{\vec{k}\vec{r}}{\omega})$
Einhüllende $e(t)$, Phase $\phi(t)$
- **Beispiel:**
Gauß: $e(t) = E_0 e^{-t^2/2\tau^2}$, linear: $\phi(t) = \omega_0 t + \phi_0$
- **Fourier-Trafo:** $E(\vec{r}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt E(\vec{r}, t) e^{i\omega t} = e(\omega) e^{i(\phi(\omega) + \vec{k}\vec{r})}$
- **Beispiel:**
Gauß: $e(\omega) \propto \tau E_0 \{ e^{-(\omega + \omega_0)^2 \tau^2 / 2} + e^{-(\omega - \omega_0)^2 \tau^2 / 2} \}$,
linear: $\phi(\omega) = 0$

2D Spektroskopie: Theorie

- ein um t_d verzögerter Puls erhält eine zusätzliche Phase:
 $\phi_d(\omega) = \phi(\omega) + \omega t_d$
- Gemessen wird Intensität: $I(\omega) = |E(\omega)|^2 = |e(\omega)|^2$
- zwei Gauß-Pulse mit Verzögerung t_d :

$$I(\omega, t_d) \propto \tau^2 E_0^2 \{ e^{-(\omega+\omega_0)^2 \tau^2} + e^{-(\omega-\omega_0)^2 \tau^2} \} (1 + \cos \omega t_d)$$

1D Fourier-Absorptionsspektroskopie

- Probe (Länge l) im Strahlengang absorbiert Licht
- Brechungsindex der Probe: $\hat{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$
Abschwächung der Intensität $\sim e^{-2\kappa(\omega)\omega l/c}$
- Zwei verzögerte Lichtpulse
- Intensität des durchlaufenden Lichts als Funktion von t_d zwischen zwei Pulsen
- Gesamtverlust der Lichtenergie:

$$\begin{aligned}U(t_d) &= \int d\omega I(\omega, t_d) e^{-2\kappa(\omega)\omega l/c} \\ &= \int d\omega [e(\omega)]^2 [1 + \cos(\omega t_d)] e^{-2\kappa(\omega)\omega l/c}\end{aligned}$$

- FT des Signals bzgl. t_d : $[e(\omega)]^2 e^{-2\kappa(\omega)\omega l/c} \Rightarrow \kappa(\omega)$

Free induction decay (FID)

Ziel: elektronisches Molekülspektrum

- Wellenfunktion $|\psi(t)\rangle = \sum_j c_j(t) e^{-iE_j t/\hbar} |\psi_j\rangle$
- $|\psi_j\rangle$ Energie-Eigenzustände
- externes Feld modifiziert Koeffizienten

$$\dot{c}_k(t) = \frac{i}{\hbar} \sum_j c_j(t) \vec{\mu}_{kj} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) e^{i\omega_{jk}t/\hbar}$$

mit $\vec{\mu}_{kj} = \langle \psi_k | \vec{\mu} | \psi_j \rangle$ und

$\hbar\omega_{jk} = E_k - E_j$ Bohr-Frequenz $j \rightarrow k$

- Absorption: $\hbar\omega_{jk} = E_k - E_j > 0$
- Emission: $\hbar\omega_{jk} = E_k - E_j < 0$

Free induction decay (FID)

- Annahme: Änderungen seien klein: $c_j(t) \approx c_j(0)$
- integriere:

$$c_k(t) = c_k(0) + \frac{i}{\hbar} \sum_j c_j(0) \vec{\mu}_{kj} \cdot \vec{E}(\vec{r}, \omega_{kj})$$

- man sieht: Anregung $j \rightarrow k$ erfordert
 - endliche Besetzung $c_j(0)$ von j vor dem Puls
 - Komponente $\vec{E}(\vec{r}, \omega_{kj})$ bei ω_{kj} parallel zu $\vec{\mu}_{kj}$

Free induction decay (FID)

- Erwartungswert des Dipols ($c_j(0) = 1$):

$$\begin{aligned}\langle \psi(t) | \vec{\mu} | \psi(t) \rangle &= \sum_{j,k} c_j^*(t) c_k(t) e^{i\omega_{jk}t} \vec{\mu}_{jk} \\ &= \sum_{j,k} \frac{i}{\hbar} \vec{\mu}_{kj} \cdot \vec{E}(\vec{r}, \omega_{kj}) e^{i\omega_{kj}t} \vec{\mu}_{kj} + cc\end{aligned}$$

- man sieht: Dipol-Welle parallel zu $\vec{E}(\vec{r}, t\omega)$
- man sieht: Faktor i zeigt Phasenverschiebung an:
 - $\frac{\pi}{2}$ nach der Anregung, wenn $\omega_{kj} > 0$
 - $\frac{3\pi}{2}$ nach der Anregung, wenn $\omega_{kj} < 0$

Free induction decay (FID)

- abgestrahlte Dipolwelle:

$$\vec{E}_{\text{rad}}(t) \propto - \sum_{j,k} \omega_{kj} \vec{\mu}_{kj} \cdot \vec{E}(\vec{r}, \omega_{kj}) e^{i(\phi(\omega_{kj}) + \vec{k}(\omega_{kj}) \vec{r} - \omega_{kj} t)} \vec{\mu}_{kj} + c.c.$$

- man sieht (Minus):

- teilweise Auslöschung der anregenden Welle bei der Absorptionsfrequenz $\omega_{kj} > 0$
- teilweise Verstärkung der anregenden Welle bei der Emissionsfrequenz $\omega_{kj} < 0$

Nichtlineare 2D Fourier-Spektroskopie

- Sequenz von Pulsen:
mehrfache Anwendung der Gleichung für $c_k(t)$
- Zwei Pulse:
 - Effekt zweiter Ordnung: $j \rightarrow k \rightarrow j \Rightarrow i^2 = -1$
 - dh.: man addiert negative W!-Amplitude \Rightarrow
Grundzustandsbesetzung kann auch abnehmen
(Absorption)
 - wähle Phase und/oder den Takt des zweiten Pulses zur
Abschwächung oder Verstärkung von $c_j(t)$
 - \Rightarrow Manipulation der Besetzungen

Nichtlineare 2D Fourier-Spektroskopie

3 Pulse:

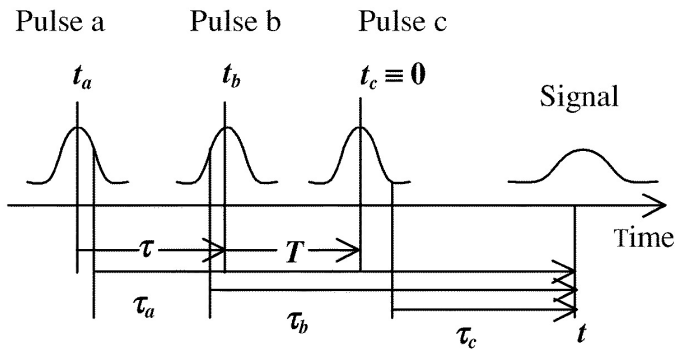
- Übergänge $j \rightarrow k \rightarrow l \rightarrow m$
- Erwartungswert des Dipols: enthält Terme

$$\vec{\mu}_{jm} [\vec{\mu}_{ml} \cdot \vec{E}_c(\vec{r}, \omega_{ml})] [\vec{\mu}_{lk} \cdot \vec{E}_b(\vec{r}, \omega_{lk})] [\vec{\mu}_{kj} \cdot \vec{E}_a(\vec{r}, \omega_{kj})]$$

- Strahlung von einem Dipol, der sich in einer Superposition von j und m befindet
- Störungstheorie dritter Ordnung: Polarisation

$$P^{(3)}(\vec{r}, t) = \int d\tau_a d\tau_b d\tau_c \chi^{(3)}(\tau_a, \tau_b, \tau_c) \\ \times E_a(\vec{r}, t - \tau_a) E_b(\vec{r}, t - \tau_b) E_c(\vec{r}, t - \tau_c)$$

Nichtlineare 2D Fourier-Spektroskopie



Insbesondere für unsere Pulse:

$$P^{(3)}(t, t_a, t_b) = \int d\tau_a d\tau_b d\tau_c S^{(3)}(\tau_a, \tau_b, \tau_c) e_a^*(t - t_a - \tau_a) e_b(t - t_b - \tau_b) \times e_c(t - \tau_c) e^{i\omega_a(t - t_a - \tau_a)} e^{-i\omega_b(t - t_b - \tau_b)} e^{-i\omega_c(t - \tau_c)}$$

- **Abgestrahltes Feld:** $E_{\text{sig}}(\omega_t, t_a, t_b) \propto i\omega_t P^{(3)}(\omega_t, t_a, t_b)$
- **Spektrum:** $S_{2D}(\omega_t, \omega_\tau, T) = \int d\tau P^{(3)}(\omega_t, \tau, T) e^{i\omega_\tau \tau}$

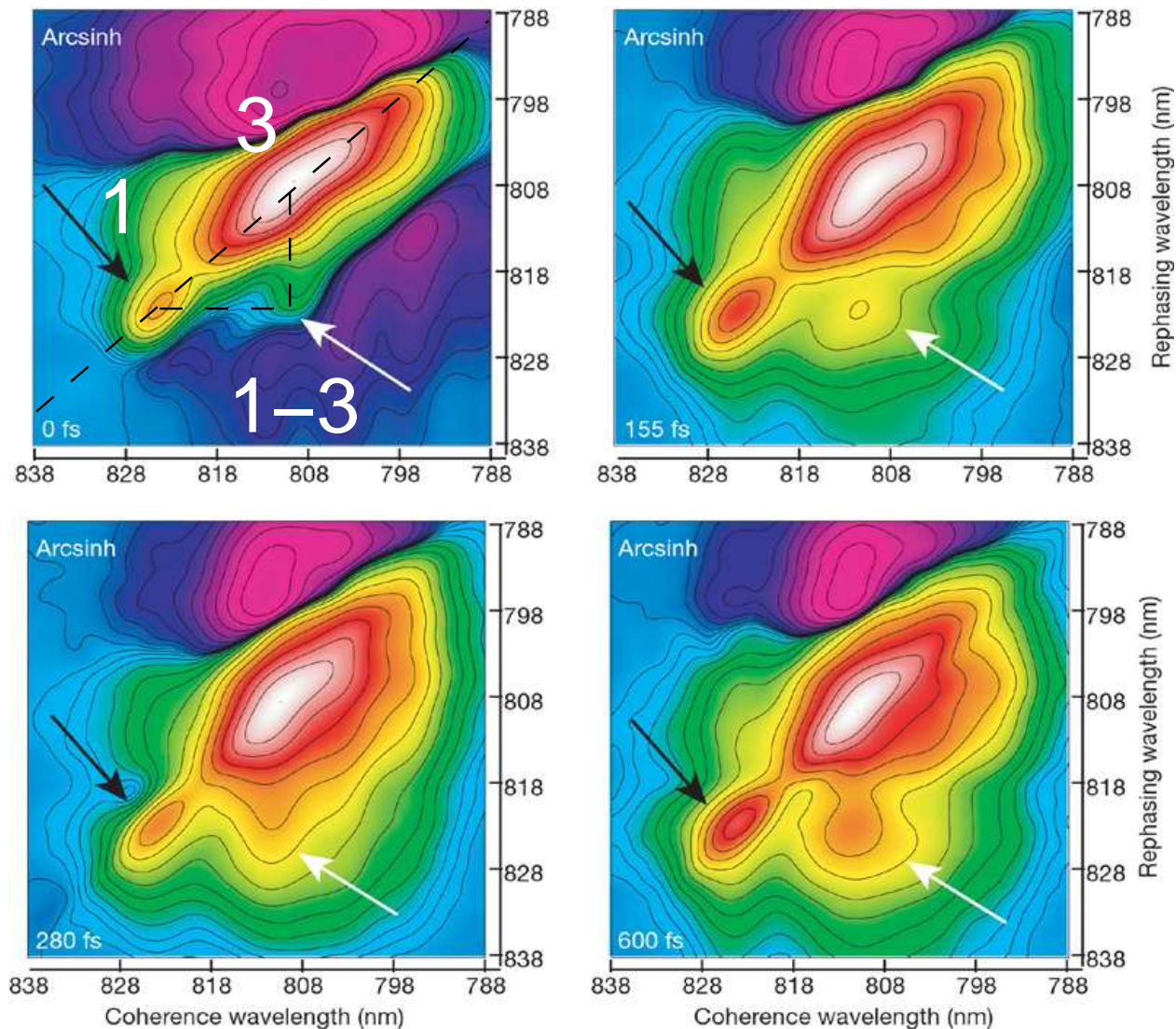
$T = 0$: 2D Korrelationsspektrum

$T > 0$: 2D Relaxationsspektrum

Biomolekulare Quantenkohärenz: Experiment

G. Engel *et al.* (Berkeley), Nature 446, 782 (2007)

Ultraschnelle 2D Elektronenspektroskopie des FMO-Komplexes



Literatur

- G. Engel *et al.* (G. Fleming), *Nature* **446**, 782 (2007)
- D. Jonas, *Two-Dimensional Femtosecond spectroscopy*, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 425 (2003)
- T. Brixner, T. Mancal, I. Stiopkin, and G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **121**, 4221 (2004)
- S. Woutersen and P. Hamm, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, R1035 (2002)
- S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (Oxford UP)