

Teoría y Principios de la Espectroscopía Bidimensional

Sebastián Franco Ulloa s.franco1412@uniandes.edu.co

Octubre 6, 2016

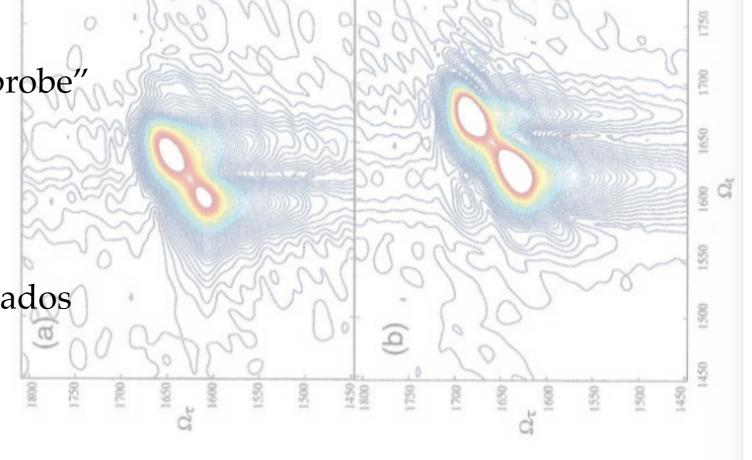
Contenido

1. Espectroscopía 1D

2. Introducción a 2D

3. Experimento "pump-probe"

- 4. Anharmonicidad
- 5. Picos cruzados
- 6. TPA y fotones entrelazados
- 7. Comentarios finales

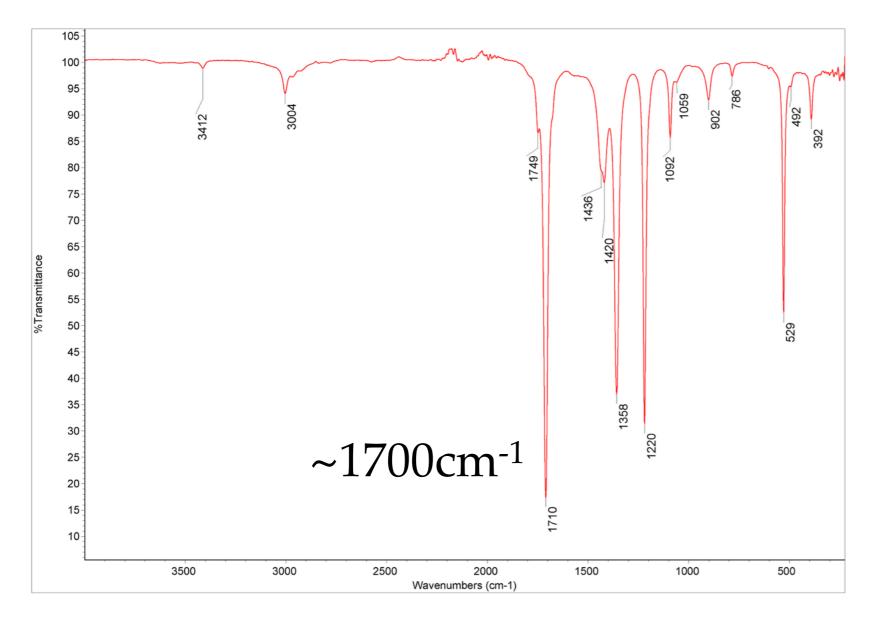


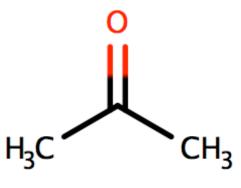
Espectroscopía 1D

- Con estas técnicas se hace interactuar una muestra con un único pulso de luz
- Se hace un barrido en un intervalo de frecuencias para encontrar en cuáles hay absorción (o emisión) por parte de la muestra
- Diferentes regiones del espectro resultan en excitaciones de diferentes tipos:
 - Radio —> RMN —> Estados nucleares de espín
 - Microondas —> Espectroscopia rotacional —> Estados de rotación
 - Infrarrojo —> IR —> Estados vibraciones
 - UV —> UV-vis —> Estados electrónicos
- Las frecuencias de máxima absorción con estas técnicas dan información sobre las estructura de la muestra

Espectroscopía 1D

Por ejemplo: La espectroscopia infrarroja da información sobre las vibraciones de diferentes enlaces químicos. Es decir, grupos funcionales

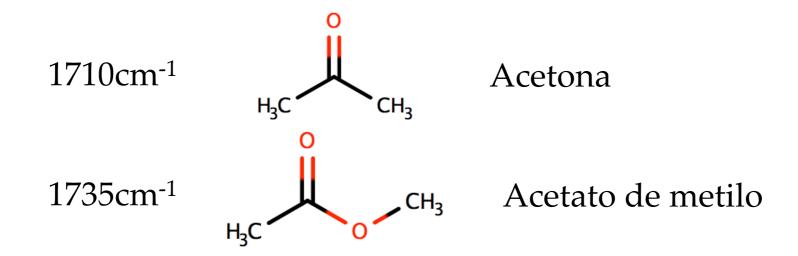




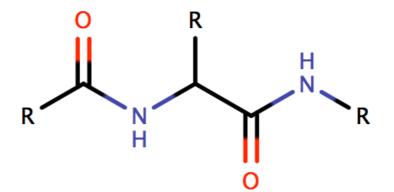
Acetona

Espectroscopía 1D

- Las espectroscopia 1D tiene dos factores limitantes:
 - 1. Las señales dependen del ambiente de aquello que está produciendo la señal

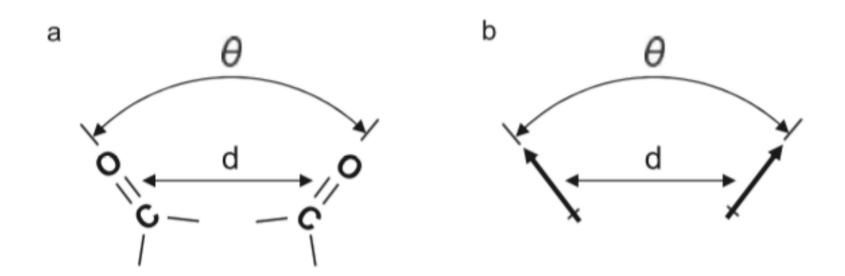


2. La resolución se ve limitada con la aparición de señales superpuestas. Cuando hay varios ambientes químicos similares en una misma molécula: Polipéptidos



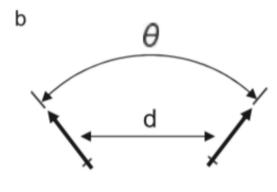
Espectroscopía 2D

- Aunque las técnicas 1D sean útiles para la caracterización de moléculas pequeñas y diluidas, moléculas más complicadas (como aquellas de interés biológico) o en general sistemas reales requieren de métodos con más resolución
- Las técnicas 1D no dan información de acoplamientos intra o inter moleculares
- En la realidad, una molécula de acetona genera un potencial electrostático que tiene una influencia sobre los estados de una molécula vecina



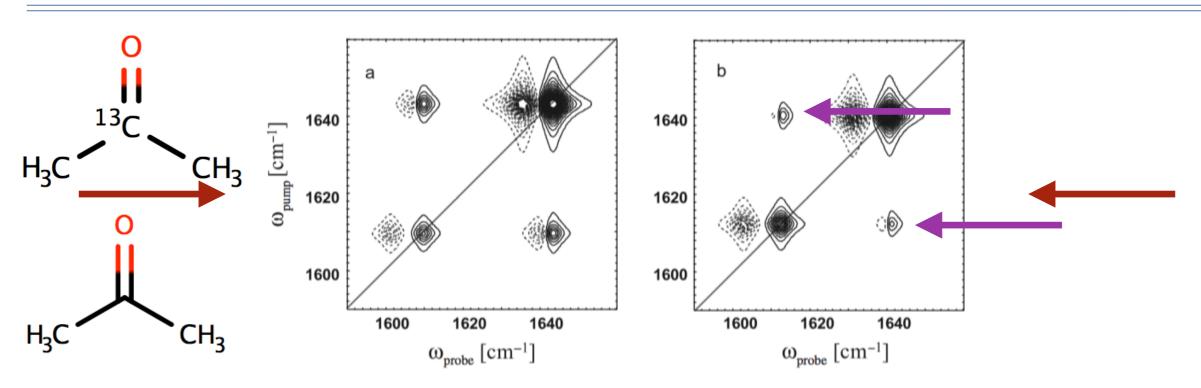
Espectroscopía 2D

- En el caso más sencillo, se tienen dos moléculas de acetona en la muestra
- * Dada la simetría de la acetona (momento dipolar solo a lo largo del enlace C=O) se puede modelar con un momento de transición en una única dirección
- Dipolo de transición: Cambio de la distribución de carga tras ser excitada la molécula
- * El acople dependerá de las distancias y orientaciones de las dos moléculas
- Supongamos que sabemos describir el acople



$$\beta_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{\mu}_i)(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{\mu}_j)}{r_{ij}^5} \right]$$

Espectroscopía 2D



- Se simuló el espectro IR 2D de dos moléculas de acetona con un ángulo de 45°.
- Observaciones varias:
 - 1. La diferencia entre los espectros en la distancia r entre las moléculas (intensidad del acople)
 - 2. La diagonal corresponde al espectro 1D: Aunque debería haber un solo pico en la diagonal, una molécula se modeló con ¹³C
 - 3. El acople de las dos moléculas resulta en picos cruzados (cross-peaks)

Las grandes preguntas

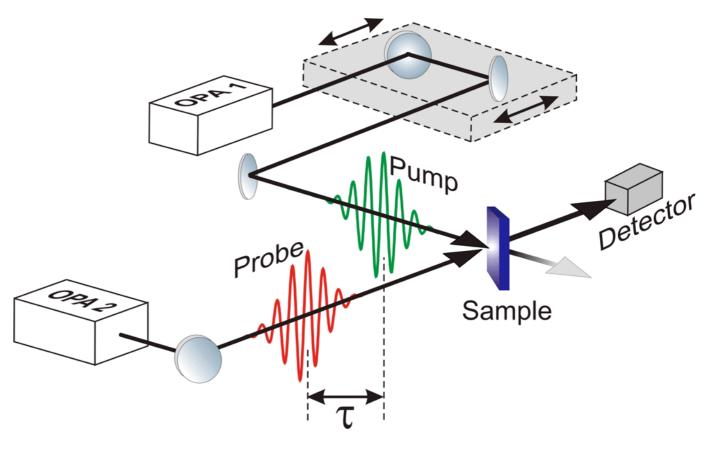
¿Qué son las 2 dimensiones?



¿Qué da lugar a picos cruzados?

Experimento "pump-probe"

- La espectroscopía 2D consiste en un experimento de "pump-probe" o "bombeosondeo"
- Un primer pulso (bombeo) excita el sistema y el segundo pulso (sondeo) interroga al sistema excitado
- Las 2D de los espectros corresponden a un parámetro de cada pulso los cuales se barren: Usualmente frecuencias de las fuentes. Otros parámetros comunes son tiempos y frecuencias de retardo entre los pulsos
- El eje Z de los espectros es emisión (o absorción). Los picos pueden tener intensidad negativa o positiva



Anharmonicidad

- Para entender las espectroscopía IR-2D, un enlace se puede modelar con un potencial de Morse con varios niveles de energía
- Este potencial se puede modelar como un potencial armónico perturbado
- Este modelo hace que los niveles no sean equidistantes en energía

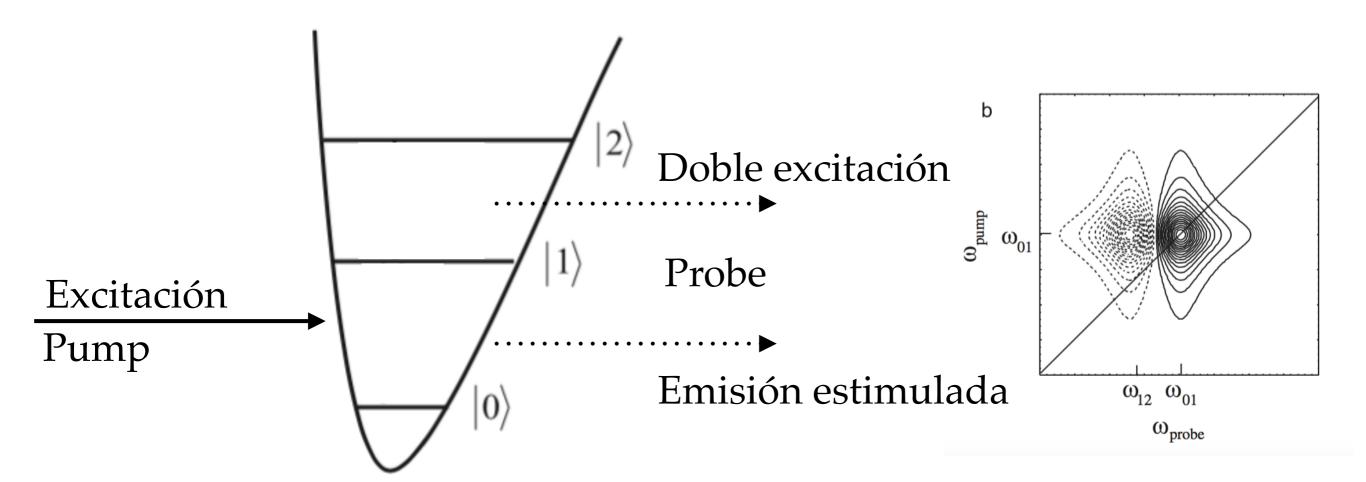
$$V(r) = D(1 - e^{-ar})^2$$

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) - x\left(n + \frac{1}{2}\right)^2$$
Parámetro de

anharmonicidad

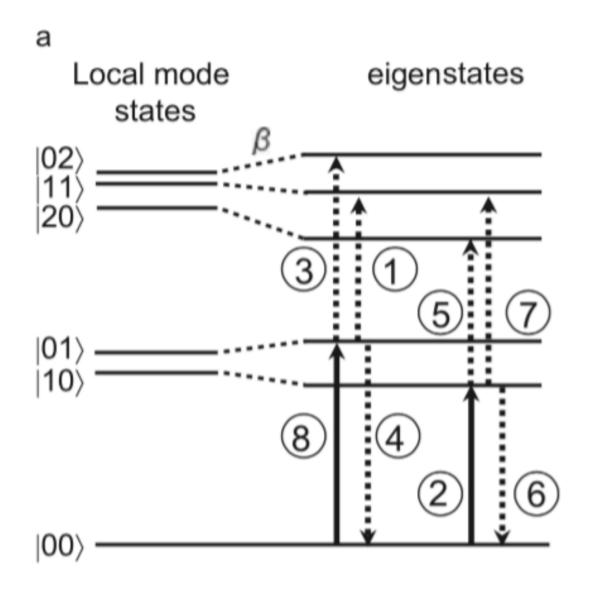
Anharmonicidad - Diagonal

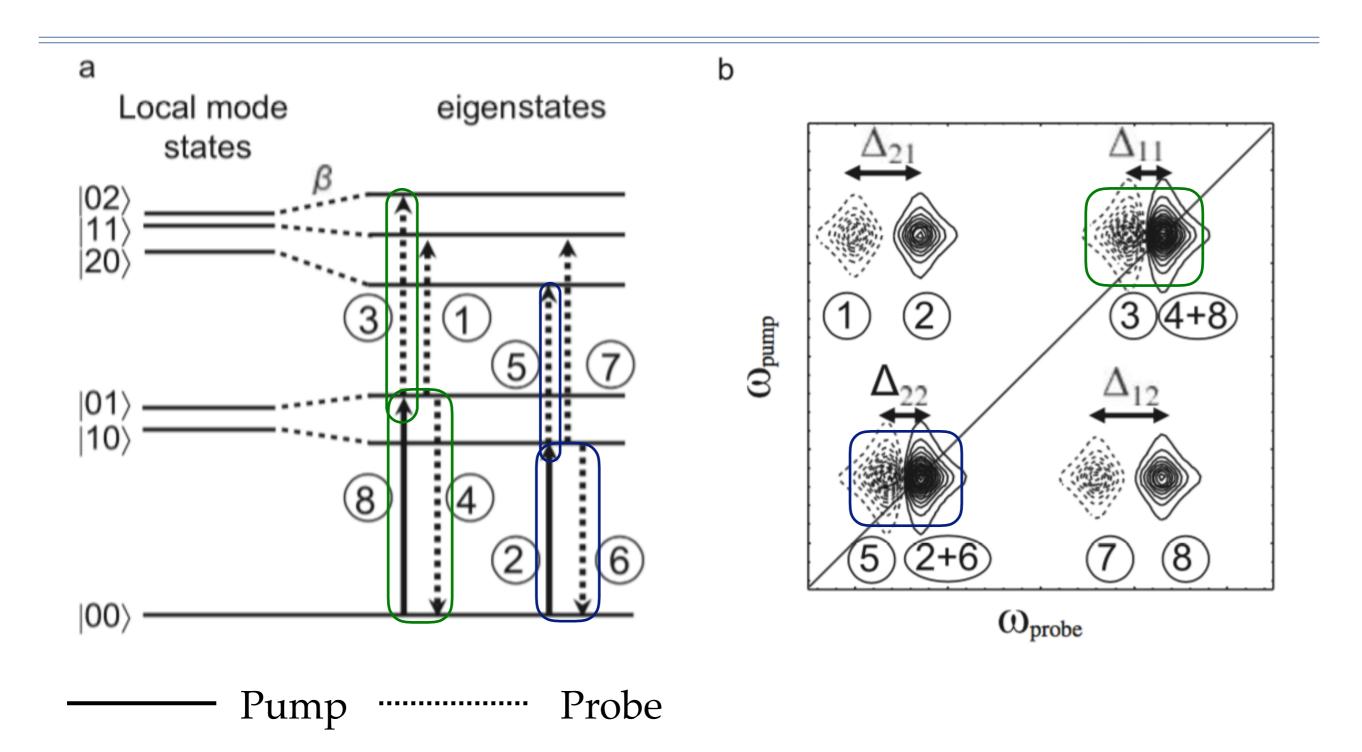
- * Esto explica los dos tipos de señales (ganancia positiva y negativa) que se tienen
- Esto responde por qué los picos diagonales se ven como se ven

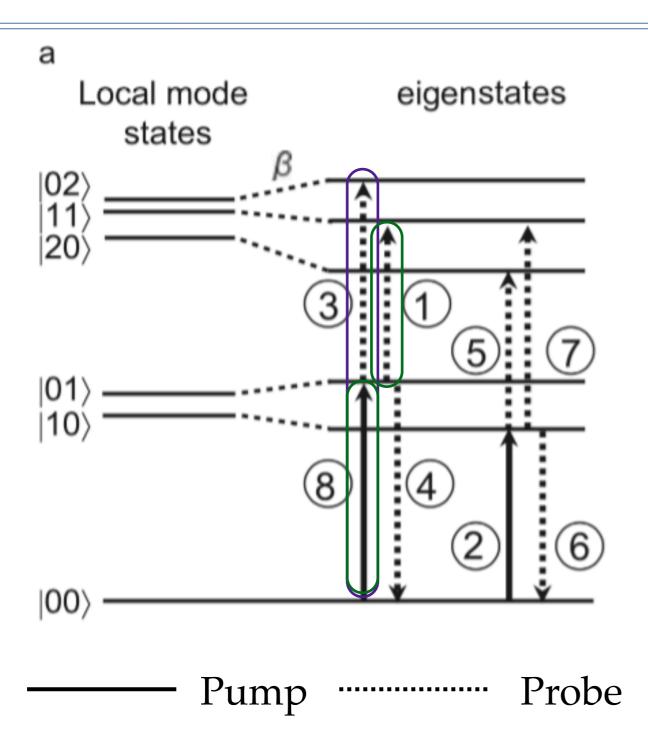


- Para explicar la aparición de picos cruzados es necesario considerar el acople entre modos inter o intramoleculares
- Consideramos un potencial que incluya un término cruzado
- Lo que antes eran dos sistemas con 3 niveles de energía, ahora es un sistema con 6 niveles de energía

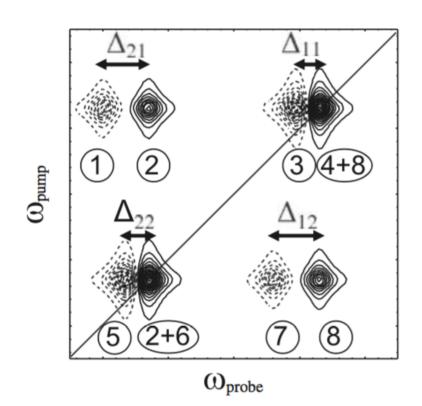
$$V(r_1, r_2) = V_1(r_1) + V_2(r_2) + \beta_{12}r_1r_2$$

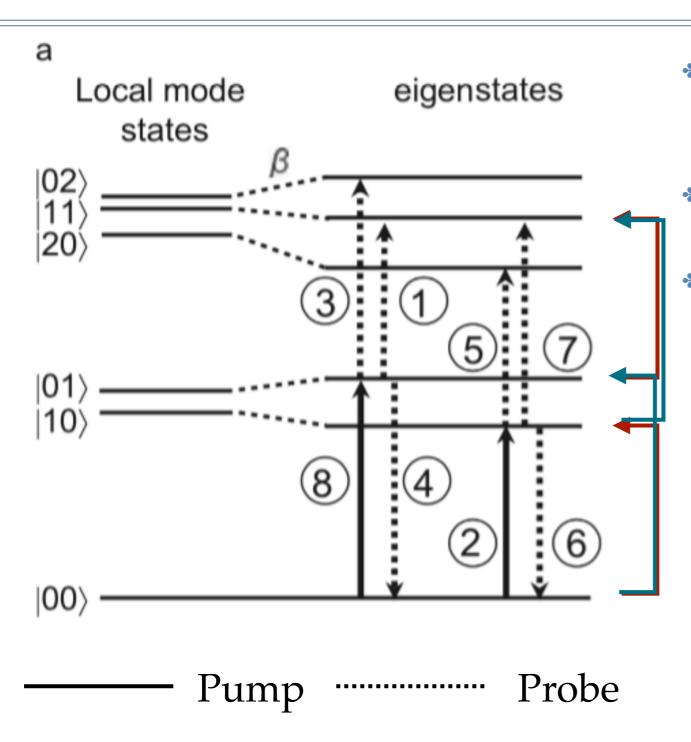






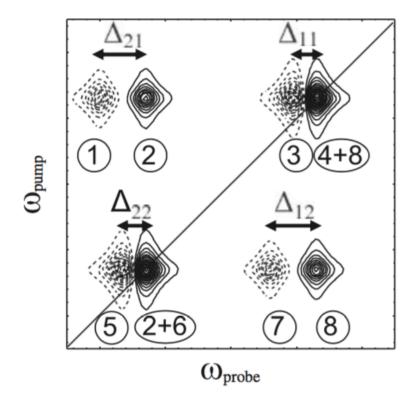
- Un pico cruzado es una excitación con el "pump" y una segunda excitación nueva con el "probe"
- (8) —> (3) corresponde a excitar dos veces la misma molécula
- El pico cruzado (8) —> (1) corresponde a excitar una molécula una vez y luego la otra
 b

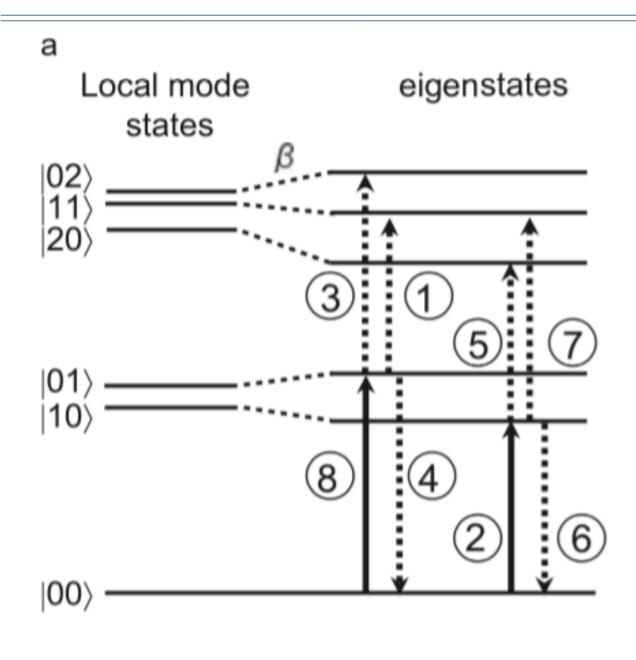




- Si los sistemas no estuvieran acoplados, las transiciones (1) y (2) serían equivalentes
- Al igual que (7) y (8)
- Entre mayor sea el acoplamiento, más grande será Δ_{ij}

b





Es importante notar que hay reglas de selección para las transiciones permitidas:

$$|k, l\rangle \rightarrow |k', l'\rangle$$

 $\delta_{k,k'}\delta_{l,l'} = 0$

* Es decir, solo una molécula puede ser excitada a la vez

Pump Probe

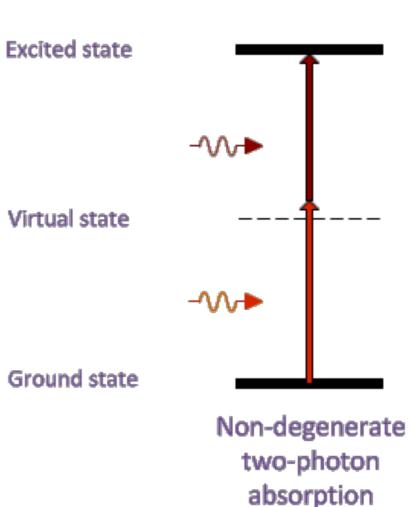
TPA y fotones entrelazados

- Toda la espectroscopía descrita hasta este punto consiste en excitaciones monógamas
- Una transición se puede dar a partir de dos fotones pasando por un estado virtual (espectroscopía TPA)
- Siguen existiendo dos pulsos (pump y probe), por lo que la espectroscopía 2D daría información sobre que parejas de frecuencias se absorben



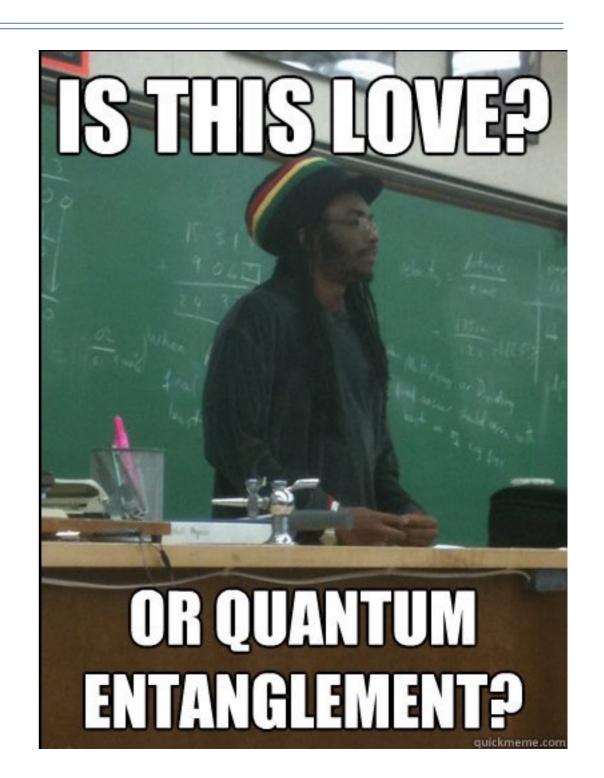
TPA y fotones entrelazados

- El problema de TPA es que es difícil de producir
- * Es necesario que (por chance) dos fotones lleguen en un intervalo de tiempo determinado con frecuencias específicas
- Por esto las señales dependen cuadráticamente de la intensidad de la fuente: Consumo de energía, recursos, tiempo y daño a la muestra!



TPA y fotones entrelazados

- Una solución es el uso de fotones entrelazados en energía: Su suma de frecuencias es la correcta para la excitación
- Las señales aumentan linealmente con la intensidad
- Cambiando el retraso entre los fotones y la frecuencia de uno de ellos se pueden estudiar las poblaciones y tiempos de vida de los estados virtuales



Comentarios Finales

- La espectroscopía 2D da información adicional de la estructura de una muestra
- Revela información de excitaciones que sin acoplamiento (inter o intramolecular) no se verían
- Se basa en dos procesos, doble excitación y emisión inducida que dan lugar a señales distintas
- La forma más básica es con un experimento de "pump-probe" en donde los ejes son las frecuencias de los pulsos
- Las señales observadas dependerán de las reglas de selección dipolares

Comentarios Finales

- Dependiendo de la intensidad del acoplamiento se puede determinar la distancia (y hasta orientación) entre grupos funcionales químicos
- Ofrece información sobre transiciones ausentes en 1D
- La espectroscopía 2D no se limita a sistemas de varios niveles, permite estudiar "two-photon absorption" y por ende estados virtuales
- Llevándola a cabo con fotones entrelazados se obtiene información de la población y tiempo de vida de estados virtuales

¡Muchas gracias!

