

## 2D-IR-Spektroskopie

*Gepulste Verfahren, in der NMR-Spektroskopie schon längst Alltag, ermöglichen nun auch in der IR-Spektroskopie mehrdimensionale Experimente. In Femtosekunden-Zeitauflösung lassen sich so nun Molekülschwingungen miteinander korrelieren, um daraus Strukturinformationen zu gewinnen und dynamische Prozesse zu verfolgen – und dies bei hoher Toleranz gegenüber Proben aller Art.*

◆ Spektroskopie betreiben heißt, die Eigenschaften eines Quantensystems anhand seiner Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung zu untersuchen. In der NMR-Spektroskopie bilden Kernspins, in der IR-Spektroskopie Molekülschwingungen das Quantensystem. Oft interessiert bei einer spektroskopischen Untersuchung allerdings nicht das Quantensystem selbst; es dient vielmehr als Sonde, die einen Einblick in die Molekülstruktur und -dynamik ermöglicht.

Spektroskopie mit mehreren Frequenzdimensionen geht dabei in ihrem Informationsgehalt weit über einfache Absorptionsspektroskopie hinaus. Sie macht Kopplungen sowie statische und dynamische Korrelationen zwischen Zuständen sichtbar. Eindrucksvoll zeigen dies bereits einfache 2D-NMR-Techniken wie COSY, NOESY oder EXSY. Schon 1976, in ihrer ersten Publikation zur 2D-NMR-Spektroskopie, wiesen Aue, Barthol-

di und Ernst auf die Möglichkeit hin, die Idee der 2D-Spektroskopie auf den Infrarotbereich auszudehnen.<sup>1)</sup> Bis Hamm, Lim und Hochstrasser diese Vision zur Realität werden ließen, sollten allerdings noch mehr als zwei Jahrzehnte vergehen (siehe auch Infokasten, S. 105).<sup>2)</sup>

Erst die technische Verwirklichung spektral breiter, intensiver Femtosekunden-IR-Pulse schuf die Grundlage für die gegenwärtige Entwicklung gepulster mehrdimensionaler Verfahren der Schwingungsspektroskopie; sogar Experimente an kurzlebigen transienten Spezies sind jetzt möglich (Abbildung 1).

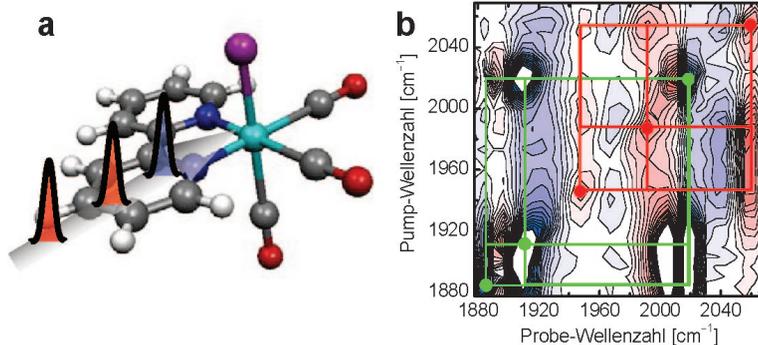
### IR-Spektroskopie mit zwei Frequenzachsen

◆ Zwei Ansätze zur 2D-Schwingungsspektroskopie auf der Basis von Femtosekundenpulsen sind etabliert; sie liefern im Wesentlichen die gleiche Information:<sup>5,6)</sup> Ein Fou-

rier-Transform-Experiment, bei dem die zwei Frequenzachsen über eine zweidimensionale Fourier-Transformation zustande kommen, sowie ein Doppelresonanzexperiment mit frequenzselektiven Anregepulsen.

Das Doppelresonanzexperiment bietet einen anschaulicheren Zugang. Bei dieser Technik wird ein schmalbandiger Anregepuls ( $IR_{\text{pump}}$ ) über den interessierenden Wellenzahlbereich gefahren. Die Pump-Wellenzahl ergibt die y-Achse des 2D-Spektrums. Ein breitbandiger Abfragepuls ( $IR_{\text{probe}}$ ) misst mit Verzögerung (einige hundert Femtosekunden oder länger) die durch den Pump-Puls induzierte Änderung des IR-Spektrums; sie wird in x-Richtung aufgetragen. Sind zwei Schwingungen gekoppelt, führt die Anregung der einen Schwingung auch zu einer Änderung der Frequenz der anderen: Kreuzpeaks entstehen, ähnlich wie bei gekoppelten Spins in der NMR-Spektroskopie. Abbildung 2 verdeutlicht dies am Beispiel des Komplexes Dicarboxyl-(acetylacetonato)rhodium(I). Das Absorptionsspektrum zeigt die asymmetrische und symmetrische Carbonylstreckschwingung. Das 2D-IR-Spektrum weist für jede Schwingung einen Diagonalpeak auf sowie Kreuzpeaks, welche die Kopplung der beiden Schwingungen anzeigen. Jeder Peak besteht aus einem positiven (rot) und einem negativen Beitrag (blau). Aus

Abb. 1.  
a) Der Carbonylkomplex  $[Re(CO)_3(dmbpy)Cl]$  mit einer UV-IR-Pulssequenz zur 2D-IR-spektroskopischen Verfolgung des photoinduzierten Metall-Ligand-Ladungstransfers.  
b) Transientes 2D-IR-Spektrum 20 ps nach Photoanregung. Das grüne Gitter verbindet die Carbonylbanden des elektronischen Grundzustandes, das rote Gitter die Banden des transienten Ladungstransferzustandes.



der Position dieser Signale kann die Kopplungsstärke bestimmt werden.

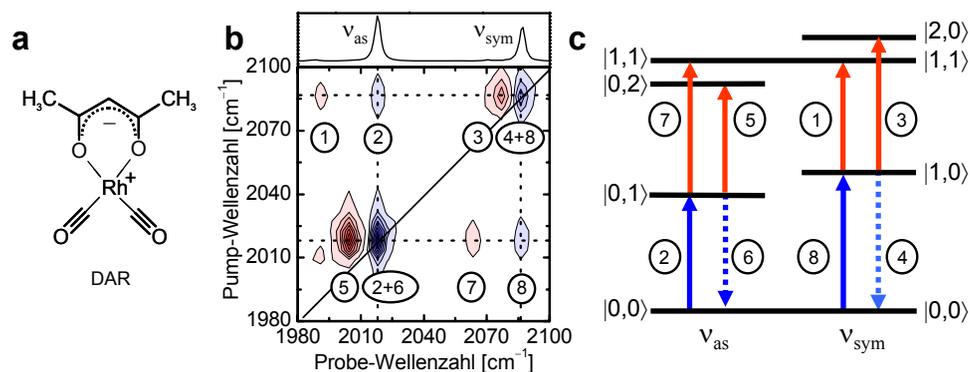
### Strukturinformation aus 2D-IR-Spektren

◆ Zur Kopplung tragen sowohl Wechselwirkungen über die Bindungen als auch elektrostatische Wechselwirkungen durch den Raum bei. Allein das Auftreten von Kreuzpeaks kann schon aufschlussreich sein, da es auf eine räumliche Nähe der kopplenden Gruppen schließen lässt. Noch detailliertere Strukturinformation lässt sich gewinnen, wenn es gelingt, die Strukturabhängigkeit der Kopplung zu modellieren.

So kann die 2D-IR-spektroskopische Analyse der Amid-I-Bande (C=O-Schwingung der Peptidgruppe) zur Bestimmung der Struktur des Rückgrates kleiner Peptide dienen, wie Abbildung 3 am Beispiel Trialanin verdeutlicht. Die Kopplung zwischen den Amid-I-Schwingungen hängt vom Winkel und Abstand zwischen den Peptidgruppen ab. Die mit Ab-initio-Methoden erstellte Kopplungskarte (Abbildung 3b) zeigt dies für die Kopplung zweier benachbarter Peptidgruppen in Abhängigkeit von den Diederwinkeln  $\Phi$  und  $\Psi$ . Über die Kreuzpeaks lässt sich aus dem 2D-IR-Spektrum in Abbildung 3c die Stärke der Kopplung bestimmen.<sup>7)</sup> Durch Abgleich mit der Kopplungskarte erhält man die Diederwinkel. Zusätzliche Strukturinformation bietet die Verwendung relativ zueinander polarisierter Pulse.

Aus der Polarisationsabhängigkeit der Kreuzpeaks kann der Winkel zwischen Schwingungen direkt bestimmt werden. Mit der 2D-IR-Spektroskopie findet man so für Trialanin eine Mischung aus 80 % Polyprolin-Konformation sowie 20 %  $\alpha$ -helikaler Konformation.<sup>8)</sup>

Während NMR-Spektren ungleich mehr Strukturinformation liefern, ist der bemerkenswerte Aspekt der 2D-IR-Spektroskopie die hohe Zeitauflösung von weniger als 1 ps. Der größte Teil molekularer dynamischer Vorgänge ist in einem solchen „Schnappschuss“ ein-



gefroren. Spezies, die sich auf der NMR-Zeitskala ineinander umwandeln, können zeitlich aufgelöst werden.

### Vielfalt der Probenarten

◆ 2D-IR-Spektroskopie toleriert eine Vielzahl von Probenarten. Flüssigkeiten und Lösungen, Moleküle in Lipidmembranen, dünne Filme, Gläser, Edelgasmatrices und Einkristalle wurden bereits untersucht.

Typisch für Lösungen sind millimolare Konzentrationen. Das Probenvolumen kann dabei wegen der guten Fokussierbarkeit der IR-Pulse weniger als 1  $\mu$ L betragen.

### Zusätzliche Dimension Zeit: 2D-IR-Austauschspektroskopie

◆ Die bisher beschriebenen Experimente verwenden hohe Zeitauflösung mit kurzem zeitlichen Abstand zwischen Pump- und Probe-

### ◆ Infrarotspektroskopie: Kandidat für ein mehrdimensionales Upgrade

Als Analysenmethode ist die Infrarotspektroskopie sowohl in der Grundlagenforschung als auch bei Routineanwendungen weit verbreitet. IR-Spektren haben einen hohen Informationsgehalt. Viele Schwingungen sind auf bestimmten funktionellen Gruppen lokalisiert und führen zu charakteristischen Banden im IR-Spektrum, deren Kopplungen und Korrelationen in zwei- oder mehrdimensionalen Experimenten adressiert werden können. IR-Banden hängen oft empfindlich von der chemischen Umgebung einer Gruppe ab. Inter- und intramolekulare Wechselwirkungen wie bei der Solvatation, der Bildung von Wasserstoffbrücken, Komplexierungen oder der Faltung von Biomolekülen beeinflussen Position und Form von Schwingungsbanden auf charakteristische Weise.

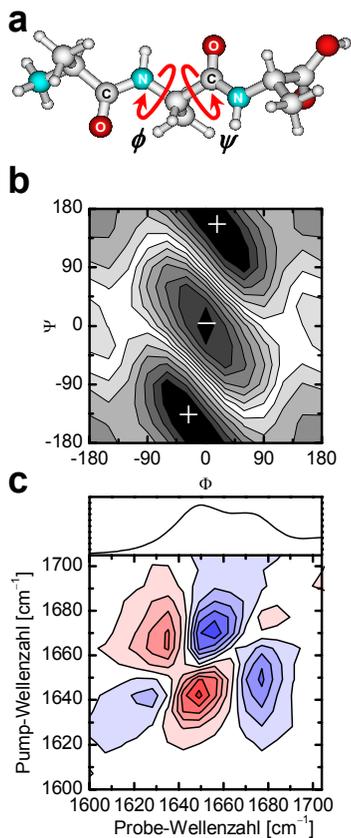
Ein attraktiver Aspekt der IR-Spektroskopie ist ihre hohe Zeitauflösung. Zustände, die sich innerhalb von Pikosekunden ineinander umwandeln, ergeben im IR-Spektrum noch getrennte Signale, während NMR-Signale schon bei Prozessen auf der Millisekunderskala miteinander verschmelzen. Zeitaufgelöste IR-Spektroskopie erlaubt Untersuchungen molekularer Vorgänge in Echtzeit mit einer Auflösung von Nanosekunden (Step-Scan-FTIR-Technik<sup>3)</sup> oder sogar Piko- und Femtosekunden (laserbasierte Techniken<sup>4)</sup>). Solche Experimente helfen bei reaktionsmechanistischen Studien, in der Halbleiterforschung oder in der Biophysik, z. B. bei der Untersuchung der Proteinfaltung. Das Verfolgen solcher Prozesse mit 2D-IR-Spektroskopie in Echtzeit ist eine faszinierende Perspektive.

Abb. 2. a) Dicarbonyl(acetylacetonato)rhodium(I), Formelbild. b) Absorptionsspektrum und 2D-IR-Spektrum der Carbonylbanden. Die nummerierten Signale entsprechen den Übergängen im Energieniveauschema. c) Carbonylschwingungsniveaus, schematische Darstellung.

Puls (1 ps). Diese Pump-Probe-Verzögerungszeit ist ein weiterer nützlicher Freiheitsgrad. Ihr Einfluss ähnelt dem der Mischzeit bei NOESY- und EXSY (Exchange Spectroscopy)-Experimenten in der NMR-Spektroskopie. Anstelle des Magnetisierungstransfers kann man 2D-IR-spektroskopisch den Transfer von Schwingungsanregung während der Mischzeit beobachten.

Erstmals haben Woutersen und Hamm 2D-IR-Austauschspektroskopie (2D-IR-EXSY) betrieben und damit Bildung und Dissoziation von Wasserstoffbrücken gemessen.<sup>9)</sup> 2D-IR-EXSY ermöglicht die Beobachtung chemischer Austauschprozesse in Echtzeit in bisher unzugänglich kurzen Zeitbereichen von etwa 100 fs bis 1 ns.

Abbildung 4 zeigt ein 2D-IR-EXSY-Experiment am Beispiel der Bildung und Dissoziation eines Komplexes aus Phenol (PhOD, Hydroxygruppe deuteriert) und Benzol (Bz) in Tetrachlorkohlenstoff:  $\text{PhOD} \times \text{Bz} \rightleftharpoons \text{PhOD} + \text{Bz}$ . Dieses anschauliche System haben Zheng et al. erstmals untersucht.<sup>10)</sup> Die Frequenz der OD-Streckschwingung ändert sich mit der Bildung des Komplexes. Das Absorptionsspektrum (Abbildung 4b) zeigt daher jeweils eine OD-Bande für komplexiertes ( $2633 \text{ cm}^{-1}$ ) und freies Phenol ( $2666 \text{ cm}^{-1}$ ). Komplextiertes und freies Phenol stehen in dynamischem Gleichgewicht. Ständig ändern daher Moleküle die Absorptionsfrequenz von  $2633 \text{ cm}^{-1}$  auf  $2666 \text{ cm}^{-1}$  und umgekehrt. Im Absorptionsspektrum bemerkt man davon natürlich nichts. Im 2D-IR-Spektrum (Abbildung 4c) markiert jedoch der schmalbandige Pump-Puls die Moleküle zu einem bestimmten Zeitpunkt bei ihrer momentanen Frequenz. Der Probe-Puls misst dann die Frequenz der markierten Moleküle zu einem späteren Zeitpunkt. Betrachten wir die komplexierten Moleküle ( $2633 \text{ cm}^{-1}$ ): Nach einer kurzen Mischzeit (1 ps, Abbildung 4c) ist noch keine Dissoziation eingetreten und die Moleküle absorbieren noch bei der gleichen Frequenz. Das 2D-IR-Spektrum enthält nur Diagonalpeaks.



Nach längeren Mischzeiten (5 ps, 20 ps, Abbildung 4d,e) ist ein Teil der vom Pump-Puls markierten Komplexe dissoziiert, und die OD-Schwingung hat beim Eintreffen des Probe-Pulses ihre Frequenz geändert: Ein Kreuzpeak bildet sich (rote Pfeile). Umgekehrt führt auch die Komplexbildung zu einem Kreuzpeak (grüne Pfeile). Auf diese Weise ist es möglich, mit 2D-IR-EXSY auch andere schnelle Gleichgewichtspro-

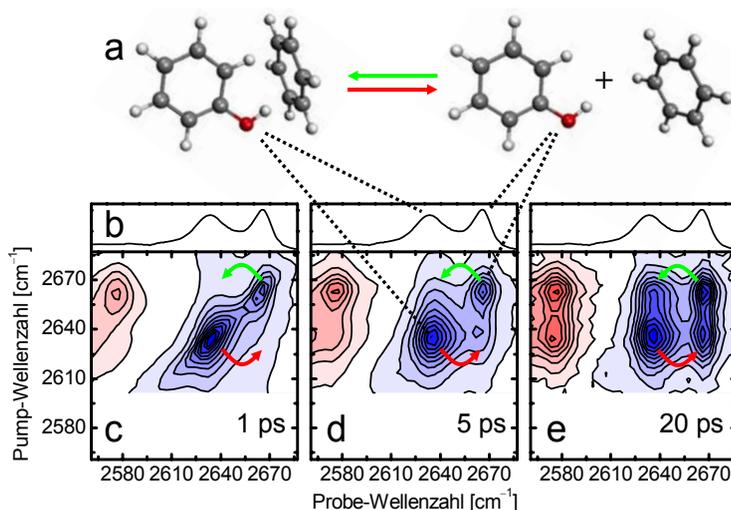
zesse wie Solvatation, Konformationsänderungen oder Ladungstransfer in Echtzeit zu verfolgen.

### 2D-IR-Experimente mit transienten Spezies: Zeitauflösung voll nutzen

◆ Die zuvor beschriebenen 2D-IR-Experimente galten Systemen im Gleichgewicht. Die hohe Zeitauflösung erlaubt es jedoch auch, transiente Spezies im Nichtgleichgewicht zu verfolgen, beispielsweise zur Untersuchung schneller Strukturänderungen im Verlauf von Isomerisierungen oder bei der Faltung von Biomolekülen.

Die bisherigen Arbeiten konzentrierten sich dabei auf lichtinduzierte Vorgänge. Bei diesen transienten 2D-IR-Experimenten (T2D-IR) löst ein UV/Vis-Laserpuls ( $\text{UV}_{\text{Pump}}$ ) einen Prozess aus, beispielsweise eine Photoreaktion. Darauf folgt die 2D-IR-Pulssequenz mit  $\text{IR}_{\text{Pump}}$ - und  $\text{IR}_{\text{Probe}}$ -Puls, die 2D-IR-Schnappschüsse zu verschiedenen Zeiten nach der Initiierung des Prozesses aufnimmt. Abbildung 1 zeigt ein solches T2D-IR-Spektrum für einen Carbonylkomplex, 20 ps nach photoinduziertem Metall-Ligand-Ladungstransfer.

Zu den weiteren bisher mit T2D-IR-Experimenten untersuchten Prozessen gehören Photodissoziationen, Solvatationsdynamik<sup>11)</sup> sowie die schnelle Strukturänderung eines photoschaltbaren Peptids.<sup>12)</sup>



## Schwingungen während einer Reaktion mit Licht markieren

Abb. 3.

a) Trialanin mit Diederwinkeln.  
b) Kopplung der Amid-I-Moden in Abhängigkeit von den Diederwinkeln. Der Abstand der Konturlinien beträgt  $5\text{ cm}^{-1}$ .  
c) Absorptionsspektrum und 2D-IR-Spektrum. Nur Kreuzpeaks sind sichtbar, Diagonalpeaks wurden durch die Polarisationsbedingungen unterdrückt.

◆ Mit den drei Pulsen des T2D-IR-Experimentes ( $UV_{\text{Pump}}$ ,  $IR_{\text{Pump}}$ ,  $IR_{\text{Probe}}$ ) lässt sich als ein weiterer Parameter auch die Reihenfolge der Pulse verändern. Eine nützliche Pulssequenz ergibt sich durch Vertauschen von  $IR_{\text{Pump}}$ - und  $UV_{\text{Pump}}$ -Puls. Diese Pulssequenz korreliert die Schwingungsbanden von Edukt und Produkt einer Photoreaktion; Abbildung 5 veranschaulicht dieses Vorgehen an einem Experiment zum photoinduzierten Metall-Ligand-Ladungstransfer im Carbonylkomplex  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dmbpy})\text{Cl}]$  (Struktur in Abbildung 1a,  $\text{dmbpy} = 4,4'$ -Dimethyl-2,2'-bipyridin).

Das Absorptionsspektrum (Abbildung 5a) weist drei Carbonylbanden auf. Das transiente Absorptionsspektrum 20 ps nach UV-Anregung (Abbildung 5b) zeigt eine Verschiebung dieser Banden zu höheren Wellenzahlen (die negativen Beiträge in diesem Differenzspektrum entsprechen dem entvölkerten elektronischen Grundzustand, die positiven Beiträge sind die Carbonylschwingungen im neu erzeugten Ladungstransferzustand). Ursache der Frequenzverschiebung ist der Ladungstransfer vom Metall auf den Bipyridylliganden, der über die Rückbindung auch Elektronendichte aus den antibindenden CO-Orbitalen abzieht.

Bisher ging man von einer parallelen Verschiebung der Carbonylbanden aus, entsprechend den roten Pfeilen in Abbildung 5b. Dichtefunktionalrechnungen sagen allerdings eine Verschiebung entsprechend den grünen Pfeilen voraus.<sup>13)</sup>

Das zeitaufgelöste Differenzspektrum in Abbildung 5b lässt nicht erkennen, welche Bande wohin verschoben wurde. T2D-IR-Spektroskopie löst dieses Problem, denn die Einführung der zweiten Frequenzachse „entfaltet“ die Situation: Die Banden schieben nun nicht mehr „übereinander“, sondern „nebeneinander“. Der  $IR_{\text{Pump}}$ -Puls markiert die Banden noch vor der UV-Anregung. Der  $IR_{\text{Probe}}$ -Puls trifft nach der

Abb. 4.

a) Gleichgewicht zwischen komplexiertem und freiem Phenol.  
b) Absorptionsspektrum der OD-Bande von komplexiertem und freiem Phenol.  
c)–e) 2D-IR-Austauschspektren mit verschiedenen Mischzeiten.

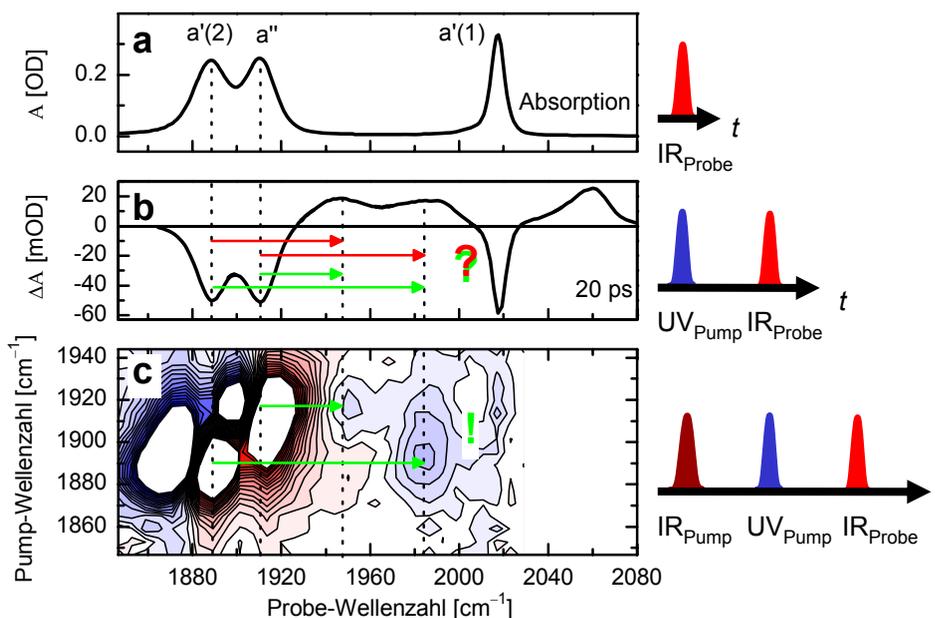


Abb. 5. a) Absorptionsspektrum der Carbonylschwingungen von  $[Re(CO)_3(dmbpy)Cl]$  (Struktur siehe Abbildung 1a). b) Transientes Absorptionsspektrum 20 ps nach der UV-Anregung. Es ist nicht erkennbar, ob die Banden gemäß den roten oder grünen Pfeilen verschoben werden. c) Das T2D-IR-Spektrum belegt eine sehr geringe Verschiebung der  $a''$ -Bande gemäß der grünen Pfeile.

UV-Anregung ein. Daher findet sich auf der Pump-Achse die Frequenz einer Bande im elektronischen Grundzustand, während auf der Probe-Achse die Frequenz der verschobenen Bande im elektronisch angeregten Zustand abgelesen werden kann. Auf diese Weise korreliert die Pulssequenz die Schwingungen von Edukt und Produkt einer Photoreaktion.<sup>14)</sup> Im Falle des Carbonylrheniumkomplexes konnte sie die Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen bestätigen.

Die Anwendung dieser Sequenz ist natürlich nicht auf Ladungstransfer beschränkt. Eine Vielzahl von Photoreaktionen kann auf diese Art untersucht werden.



**Jens Bredenbeck,**

Jahrgang 1975, studierte Chemie in Darmstadt und Göttingen und diplomierte bei Reinhard Schinke am MPI für Strömungsforschung. Nach einem kurzen Ausflug in die NMR-Spektroskopie begann er mit Arbeiten zur 2D-IR-Spektroskopie, zunächst am Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, später an der Universität Zürich, wo er 2005 bei Peter Hamm promovierte. Zur Zeit arbeitet er in Zürich an der weiteren Entwicklung der mehrdimensionalen IR-Spektroskopie.

### Zusammenfassung und Ausblick

Wie die wenigen Beispiele zeigen, erschließt 2D-IR-Spektroskopie eine Vielfalt zuvor unzugänglicher Information über Struktur, Dynamik und spektroskopische Eigenschaften von Molekülen und ihrer Umgebung. Sie ermöglicht die Analyse von Kopplungsnetzwerken zwischen Schwingungen – Information, die zur Bestimmung von Strukturparametern mit 1 ps Zeitaufösung herangezogen werden kann. Chemische Austauschprozesse wie Bildung und Bruch von Wasserstoffbrücken lassen sich durch 2D-IR-EXSY-Experimente im Bereich von etwa  $10^{-13}$  bis  $10^{-9}$  s in Echtzeit verfolgen.

Transiente 2D-IR-Spektroskopie im Verlauf von lichtgetriggerten Prozessen wurde demonstriert. Sie könnte das Verfolgen schneller Strukturänderungen ermöglichen, beispielsweise bei der Faltung von Biomolekülen.<sup>12)</sup> Eine T2D-IR-Pulssequenz korreliert die Schwingungsbänder von Edukt und Produkt einer Photoreaktion.

2D-IR-Spektroskopie eröffnet eine neue Dimension für den IR-Spektroskopiker. Viele erweiterte Pulssequenzen sind denkbar, beispielsweise für die Korrelation verschiedener Schwingungsarten in Analogie zur heteronuklearen NMR-Spektroskopie.<sup>15)</sup>

Vielversprechend sind die Möglichkeiten für die Untersuchung chiraler Moleküle mit zirkular polarisierten Pulsen. Die Flexibilität der 2D-IR-Spektroskopie, auch im Hinblick auf die Probenpräparation, lässt auf einen breiten Einsatz dieser Technik hoffen.

Jens Bredenbeck  
Universität Zürich  
j.bredenbeck@pci.unizh.ch

- 1) W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 1976, 64, 2229.
- 2) P. Hamm, M. Lim, R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 6123.
- 3) W. Uhlmann, A. Becker, C. Taran, F. Siebert, *Appl. Spectrosc.* 1991, 390.
- 4) J. Bredenbeck, J. Helbing, J. R. Kumita, G. A. Woolley, P. Hamm, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2005, 102, 2379.
- 5) V. Cervetto, J. Helbing, J. Bredenbeck, P. Hamm, *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 5935.
- 6) O. Golonzka, M. Khalil, N. Demirdöven, A. Tokmakoff, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86, 2154.
- 7) J. Bredenbeck, P. Hamm, *J. Chem. Phys.* 2003, 119, 1569.
- 8) S. Woutersen, R. Pfister, P. Hamm, Y. Mu, D. S. Kosov, G. Stock, *J. Chem. Phys.* 2002, 117, 6833.
- 9) S. Woutersen, Y. Mu, G. Stock, P. Hamm, *Chem. Phys.* 2001, 266, 137.
- 10) J. Zheng, K. Kwac, J. Asbury, X. Chen, I. Piletic, M. D. Fayer, *Science* 2005, 309, 1338.
- 11) J. Bredenbeck, J. Helbing, P. Hamm, *Phys. Rev. Lett.* 2005, 95, 083201.
- 12) J. Bredenbeck, J. Helbing, R. Behrendt, C. Renner, L. Moroder, J. Wachtveitl, P. Hamm, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 8654.
- 13) D. M. Dattelbaum, K. M. Omberg, J. R. Schoonover, R. L. Martin, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 2002, 41, 6071.
- 14) J. Bredenbeck, J. Helbing, P. Hamm, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 990.
- 15) C. Scheurer, S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* 2002, 116, 6803.