

Fourier-Transformations-Mikrowellenspektroskopie: Händigkeit durch Rotationskohärenz gefasst**

Jens-Uwe Grabow*

Chiralität · Enantiomere · Händigkeit ·
Mikrowellenspektroskopie · Molekülrotation

In memoriam Neil E. Shafer-Ray

Dass die Molekülstruktur chiral sein kann, also Händigkeit aufweist, ist von profunder Wichtigkeit für Chemie und Biologie: Wie im Fall unserer linken und rechten Hände gibt es chirale Moleküle als ansonsten äquivalente Spiegelbilder mit der gegensätzlichen Chiralität. Solche Stereoisomere werden Enantiomere genannt. Enantiomerennachweis und -identifizierung beruhen auf dem Konzept, dass die Spiegelsymmetrie von Enantiomeren durch Belichtung mit zirkular-polarisierter Strahlung, bei welcher der elektromagnetische Feldvektor einmal je Wellenlänge entweder im oder entgegen dem Uhrzeigersinn rotiert, gebrochen ist. Dieser Symmetrieverlust ist das Fundament von drei weit verbreiteten Formen von „chiroptischen“ Spektroskopien unter Anwendung von ultraviolettem/sichtbarem Licht oder infraroter Strahlung und Nutzung elektronischer oder vibrativer Übergänge: Optische Drehung misst den Unterschied im Brechungsindex für linkszirkular-polarisierte (left-circular polarized, LCP) und rechtszirkular-polarisierte (right-circular polarized, RCP) Strahlung; Zirkulardichroismus misst den Unterschied in der Absorption von LCP- und RCP-Strahlung. Auch Raman-optische Aktivität kann als eine chiroptische Technik verwendet werden, um den Überschuss eines Enantiomers dem anderen gegenüber in einer Mischung oder auch die absolute Konfiguration – also die spezifische Händigkeit – eines gegebenen Enantiomers zu bestimmen. Die optische Aktivität kann positiv oder negativ sein – abhängig davon, ob elektrisches und magnetisches Dipol-Übergangsmoment in dieselbe Hälfte oder in entgegengesetzte Hälften einer am Molekül zentrierten Sphäre weisen.

Patterson et al.^[1] berichten von einer Technik, die einen neuen Weg geht: Von Molekülen mit entgegengesetzter Chiralität im Zusammenhang mit einer Schleife von drei dipolerlaubten Übergängen zwischen Rotationszuständen emittierte Strahlung ist genau aus der Phase und bietet damit ein direktes Signal der molekularen Chiralität. Nach Einwirkung von zwei transienten elektromagnetischen Feldern auf

die Probe emittiert das Molekülensemble Mikrowellenstrahlung mit einer Intensität, die proportional zum Produkt der drei orthogonalen elektrischen Dipolmomente μ_x, μ_y, μ_z ist. Dieses Produkt ist unabhängig von der Wahl der molekularen Trägheitshauptachsen $g = a, b, c$, ändert aber das Vorzeichen, falls zwei beliebige Momente vertauscht werden. Daher ist das Dreifachskalarprodukt $\mu_a \mu_b \times \mu_c$ in Abhängigkeit vom untersuchten Enantiomer positiv oder negativ und etabliert so ein neues Maß für Chiralität. Der Ansatz bietet einen Vorteil gegenüber bestehenden chiroptischen Spektroskopietechniken in Form seiner Unabhängigkeit vom schwachen magnetischen Dipolübergangsmoment, während die konkurrenzlose Auflösung der Fourier-Transformations-Mikrowellen(FT-MW)-Spektroskopie selbst in komplexen Mischungen praktisch immer die Moleküle von Interesse differenziert – und das bei Messzeiten von Sekunden anstelle von Minuten oder gar Stunden, wie bei traditionellen chiroptischen Spektroskopietechniken. Aber wie kann man sagen, welches Mikrowellensignal von einem mit einem positiven Produkt verbunden Enantiomer erzeugt wird und welches zum negativen gehört?

Die Zeitentwicklung eines molekularen Systems wird gewöhnlich über den Dichtematrixformalismus^[2] beschrieben, beginnend mit der Gleichung (1),

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} \mathbf{q}'(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t') = [\mathbf{H}, \mathbf{q}'(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t')] \quad (1)$$

wobei der Strich ' das molekulare Ruhesystem eines Unter- systems mit Geschwindigkeit \mathbf{v} an der Position \mathbf{r} bezeichnet. In dieser Gleichung ist \mathbf{q} die Dichtematrix und $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_e + \mathbf{H}_i$ die Matrixdarstellung des systembeschreibenden, zeitabhängigen Hamilton-Operators, worin \mathbf{H}_0 der die stationären Zustände beschreibende ungestörte Operator ist; \mathbf{H}_e bezeichnet die Wechselwirkung mit externer Strahlung und \mathbf{H}_i berücksichtigt Stoßwechselwirkungen. Wir gehen von einem isolierten System von drei Zuständen $|a\rangle, |b\rangle$ und $|c\rangle$ aus; diese Eigenzustände des ungestörten Hamilton-Operators \mathbf{H}_0 mit den Eigenwerten E_a, E_b bzw. E_c sind mit Gleichung (2) definiert.

$$\mathbf{H}_0 \equiv \begin{pmatrix} E_a & 0 & 0 \\ 0 & E_b & 0 \\ 0 & 0 & E_c \end{pmatrix} \quad (2)$$

[*] Prof. Dr. J.-U. Grabow

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Universität
Callinstraße 3A, 30167 Hannover (Deutschland)
E-Mail: jens-uwe.grabow@pci.uni-hannover.de
Homepage: <http://www.grabow pci.uni-hannover.de>

[**] Der DFG und dem Land Niedersachsen wird für Unterstützung gedankt.

Bei Einstrahlen eines \mathbf{e}_z -planpolarisierten Mikrowellen(MW)-Felds, das sich in Richtung der y -Achse ausbreitet, und anschließender Einwirkung eines entlang der \mathbf{e}_y -Achse auf der Zeitskala von Radiofrequenzen (RF) oszillierenden Feldes auf das molekulare Ensemble sind die Feldamplituden ε_g der zu den Übergängen $|b\rangle \leftrightarrow |a\rangle$ und $|c\rangle \leftrightarrow |b\rangle$ resonanten Strahlung für ein Volumenelement der Probe an Position \mathbf{r} definiert durch Gleichung (3) unter Berücksichtigung der relativen Phasen $\theta_{kl}^{(e)}$ und der Wellenkonstanten $k_{kl}^{(e)} = \omega_{kl}^{(e)}/c_p$ mit der Phasengeschwindigkeit $c_p^{(e)}$. Bei Einfrieren der Stoßwechselwirkungen ist der vollständige Hamilton-Operator gegeben durch Gleichung (4), wobei die raumfesten Komponenten des Dipolmomentoperators $\boldsymbol{\mu}$ gemäß Gleichung (5) angenommen werden.

$$\mathbf{E}^{(e)}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_{ab}^{(e)}(\mathbf{r}, t)\mathbf{e}_z \cos\left(\omega_{ab}^{(e)}t + \theta_{ab}^{(e)} - k_{ab}^{(e)}y\right) + \varepsilon_{bc}^{(e)}(\mathbf{r}, t)\mathbf{e}_y \cos\left(\omega_{bc}^{(e)}t + \theta_{bc}^{(e)}\right) \quad (3)$$

$$\mathbf{H}(t) = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_e = \mathbf{H}_0 - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}^{(e)}(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

$$\boldsymbol{\mu} \equiv \begin{pmatrix} 0 & \mu_{ab}\mathbf{e}_z & \mu_{ac}\mathbf{e}_x \\ \mu_{ba}\mathbf{e}_z & 0 & \mu_{bc}\mathbf{e}_y \\ \mu_{ca}\mathbf{e}_x & \mu_{cb}\mathbf{e}_y & 0 \end{pmatrix} \quad (5)$$

Dies impliziert, dass auch der Übergang $|c\rangle \leftrightarrow |a\rangle$ dipol-erlaubt ist. Die Kreisfrequenzen $\omega_{ab}^{(e)}$ und $\omega_{bc}^{(e)}$ der externen elektromagnetischen Strahlung werden so gewählt, dass sie nahe an den molekularen Resonanzfrequenzen $\omega_{ab}^{(0)}$ und $\omega_{bc}^{(0)}$ der Übergänge $|b\rangle \leftrightarrow |a\rangle$ und $|c\rangle \leftrightarrow |b\rangle$ liegen, mit $\omega_{kl}^{(0)} = (E_l - E_k)/\hbar$. Um Gleichung (1) für ein Dreiniveausystem zu lösen, wird das Problem in die Wechselwirkungs-darstellung, d.h. ein Drehsystem, transformiert; man ver-wendet die Gleichungen (6) und (7).

$$\boldsymbol{\varrho}(\mathbf{r}, t) = e^{-i\mathbf{S}(\mathbf{r}, t)} \boldsymbol{\rho}(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{S}(\mathbf{r}, t)} \quad (6)$$

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, t) \equiv \begin{pmatrix} \frac{E_a}{\hbar}t & 0 & 0 \\ 0 & \frac{E_a}{\hbar}t + \omega_{ab}^{(e)}t + \theta_{ab}^{(e)} - k_{ab}^{(e)}y & 0 \\ 0 & 0 & \frac{E_a}{\hbar}t + \omega_{ab}^{(e)}t + \theta_{ab}^{(e)} - k_{ab}^{(e)}y + \omega_{bc}^{(e)}t + \theta_{bc}^{(e)} \end{pmatrix} \quad (7)$$

Mit der Wahl der Quantisierungsachse z parallel zur Polarisationsrichtung \mathbf{e}_z des MW-Feldes haben wir $\mu_{ab} = \mu_{ba} = \mu_c \sqrt{s_{ab}}$, $\mu_{bc} = -\mu_{cb} = i\mu_a \sqrt{s_{bc}}$, $\mu_{ac} = \mu_{ca} = \mu_b \sqrt{s_{ac}}$, mit $\Delta M = \pm 1$ -Auswahlregeln für $\mathbf{e}_g \perp \mathbf{e}_z$ in der Übergangsschleife.^[3] Dann ist es möglich, reelle dimensionslose Linearkombinationen, welche die transformierte Dichtematrix ρ des molekularen Dreiniveausystems beschreiben, zu definieren [Gl. (8a–d)].

$$s_{kl}(\mathbf{r}, t) \equiv \rho_{kk}(\mathbf{r}, t) + \rho_{ll}(\mathbf{r}, t) \quad (8a)$$

$$u_{kl}(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{\mu_{lk}\rho_{kl}(\mathbf{r}, t) + \mu_{kl}\rho_{lk}(\mathbf{r}, t)}{\mu_g \sqrt{s_{kl}}} \quad (8b)$$

$$v_{kl}(\mathbf{r}, t) \equiv -i \frac{\mu_{lk}\rho_{kl}(\mathbf{r}, t) - \mu_{kl}\rho_{lk}(\mathbf{r}, t)}{\mu_g \sqrt{s_{kl}}} \quad (8c)$$

$$w_{kl}(\mathbf{r}, t) \equiv \rho_{kk}(\mathbf{r}, t) - \rho_{ll}(\mathbf{r}, t) \quad (8d)$$

Die Erwartungswerte von Observablen sind durch die Zeitabhängigkeit von $\boldsymbol{\varrho}$ festgelegt. Transiente Observable des molekularen Ensembles mit einer Anzahldichte 1N ist das makroskopische Dipolmoment, also die von den dipoleraubten Übergängen herrührende Polarisation $\mathbf{P} = \mathbf{P}_{ab} + \mathbf{P}_{ac} + \mathbf{P}_{bc}$. Ihr Erwartungswert ist durch die Spur des Produkts von Dipolmomentoperator $\boldsymbol{\mu}$ und Dichtematrix $\boldsymbol{\varrho}$ gemäß Gleichung (9) gegeben. Für chiroptische Spektroskopie wird nur das molekulare Signal nahe der Kreisfrequenz $\omega_{ac}^{(e)}$ genutzt. Mit $\kappa_{kl} \equiv \mu_g \sqrt{s_{kl}}/\hbar$ haben wir Gleichung (10).

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = {}^1N(\mathbf{r}, t)\langle \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t) \rangle = {}^1N(\mathbf{r}, t)\text{Tr}[\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varrho}(\mathbf{r}, t)] \quad (9)$$

$$P_{ac}(\mathbf{r}, t) = {}^1N(\mathbf{r}, t)\hbar\kappa_{ac}[u_{ac}(\mathbf{r}, t) \cos(\omega_{ac}^{(e)}t + \theta_{ac}^{(e)} - k_{ab}^{(e)}y) - v_{ac}(\mathbf{r}, t) \sin(\omega_{ac}^{(e)}t + \theta_{ac}^{(e)} - k_{ab}^{(e)}y)] \quad (10)$$

Die Werte von u_{ac} und v_{ac} werden über Gleichung (1) zusammen mit Gleichungen (2)–(5) bestimmt. Nach Nutzung der mit Gleichung (7) gegebenen Wechselwirkungsdarstellung wenden wir die Wechselwellennäherung^[4] an, die alle mit $2\omega_{ij}^{(e)}$ oszillierenden Terme vernachlässigt. Unter Einführung der Rabi-Kreisfrequenz $x_{kl} = \kappa_{kl}\varepsilon_{kl}^{(e)}$ und des Doppler-verschobenen Frequenzversatzes $\Delta\omega_{kl} = \omega_{kl}^{(0)}(1 + v_y/c_p^{(0)}) - \omega_{kl}^{(e)}$ können wir die optischen Blochgleichungen für das Dreiniveausystem angeben [Gl. (11)–(13)].

$$\frac{\partial}{\partial t'} \boldsymbol{\Theta}'(\mathbf{r}', t') = \boldsymbol{\Lambda}'(\mathbf{r}', t') \cdot \boldsymbol{\Theta}'(\mathbf{r}', t') \quad (11)$$

$$\boldsymbol{\Theta}'(\mathbf{r}', t') \equiv \begin{pmatrix} u'_{ab}(\mathbf{r}', t') \\ v'_{ab}(\mathbf{r}', t') \\ w'_{ab}(\mathbf{r}', t') \\ u'_{ac}(\mathbf{r}', t') \\ v'_{ac}(\mathbf{r}', t') \\ u'_{bc}(\mathbf{r}', t') \\ v'_{bc}(\mathbf{r}', t') \\ w'_{bc}(\mathbf{r}', t') \end{pmatrix} \quad (12)$$

$$\boldsymbol{\Lambda}'(\mathbf{r}', t') \equiv \begin{pmatrix} 0 & -\Delta\omega_{ab} & 0 & 0 & \frac{x'_{bc}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ \Delta\omega_{ab} & 0 & -x'_{ab} & -\frac{x'_{bc}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & x'_{ab} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{x'_{bc}}{2} & 0 \\ 0 & \frac{x'_{bc}}{2} & 0 & 0 & \Delta\omega_{ac} & 0 & \frac{x'_{ab}}{2} & 0 \\ -\frac{x'_{bc}}{2} & 0 & 0 & \Delta\omega_{ac} & 0 & \frac{x'_{ab}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & x'_{ab} & 0 & -\Delta\omega_{bc} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{x'_{ab}}{2} & 0 & \Delta\omega_{bc} & 0 & -x'_{bc} \\ 0 & -\frac{x'_{ab}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & x'_{bc} & 0 \end{pmatrix} \quad (13)$$

Dabei ist $\Delta\omega_{ac} = \Delta\omega_{ab} + \Delta\omega_{bc}$ die Summe beider Doppler-verschobenen Kreisfrequenzversätze, und die Orts- und Zeitkoordinaten der Matrixelemente sind zur Vereinfachung weggelassen. Für eine quantitative Diskussion der vollständigen Experimentsequenz verwenden wir das Konzept starker, selektiver Pulse mit gegenüber den Frequenzversätzen großen Rabi-Frequenzen $x_{kl} \gg \Delta\omega_{kl}$, sodass die resonanten

Lösungen mit $\Delta\omega_{kl}=0$ ausreichend genau sind. Beginnend bei quasi-thermischen Gleichgewichtsbedingungen für das Jet-gekühlte Ensemble und mit Anwendung der Hypothese zufälliger Phasen lösen wir Gleichung (11) mit der Anfangsbedingung von Gleichung (14).

$$\begin{pmatrix} u'_{ab}(\mathbf{r}', t') \\ v'_{ab}(\mathbf{r}', t') \\ w'_{ab}(\mathbf{r}', t') \\ u'_{ac}(\mathbf{r}', t') \\ v'_{ac}(\mathbf{r}', t') \\ u'_{bc}(\mathbf{r}', t') \\ v'_{bc}(\mathbf{r}', t') \\ w'_{bc}(\mathbf{r}', t') \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ w_{ab}^{(0)} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ w_{bc}^{(0)} \end{pmatrix} \quad (14)$$

Die in Abbildung 1 gezeigte Pulsfolge erzielt das chiroptische Spektrum: In der Anregungsperiode (I) konvertiert ein einleitender Signalpuls der Länge τ_s , die $b \leftarrow a$ -Besetzungsdifferenz ΔN_{ab} in $b \leftarrow a$ -Kohärenz v_{ab} , was einem vollständigen

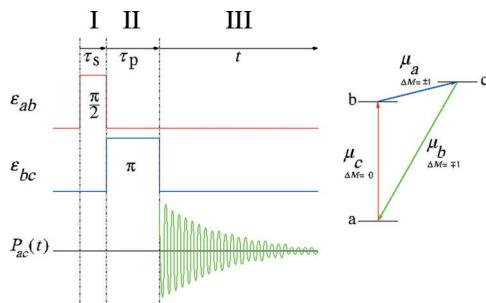


Abbildung 1. FT-MW-chiroptische Pulssequenz: I) Anregung, II) Präparation, III) Entwicklung. Details im Text.

Transfer für einen $\pi/2$ -Puls, definiert als $\tau_s = \tau_{s,opt} = x_{ab}^{-1}(\mathbf{r})\pi/2$, entspricht. Der Pumppuls in der Präparationsperiode (II) der Länge τ_p konvertiert die $b \leftarrow a$ -Kohärenz v_{ab} in Doppelquatten(DQ)- $c \leftarrow a$ -Kohärenz u_{ac} . Dieser Transfer ist vollständig für einen idealen π -Puls, definiert als $\tau_p = \tau_{p,opt} = x_{bc}^{-1}(\mathbf{r})\pi$. In der Entwicklungsperiode (III) bilden sich die $c \leftarrow a$ -DQ-Kohärenzen u_{ac} und v_{ac} , die eine Kreisfrequenz von $\omega_{ac} = \omega_{ab} + \omega_{bc}$ aufweisen, für die Zeit t' frei heraus. Die Probekohärenzen u_{ac} und v_{ac} enthalten die chiroptische Information aus der durchgeföhrten DQ-Sequenz [Gl. (15a, b)]^[5] mit der Gruppengeschwindigkeit $c_g^{(e)}$. Schließlich liefert Gleichung (10) im Laborsystem Gleichung (16) mit $P_{ac} \propto \kappa_{ac}\kappa_{ab}\kappa_{bc}$ im linearen Regime für beide Pulse.

$$u'_{ac} \left(\mathbf{r}', t' + \tau_p + \tau_s + \frac{y'}{c_g^{(e)}} \right) = -w_{ab}^{(0)} \sin[x'_{ab}(\mathbf{r}')\tau_s] \sin \left[\frac{x'_{bc}(\mathbf{r}')}{2} \tau_p \right] \cos[\Delta\omega_{ac}t'] \quad (15a)$$

$$v'_{ac} \left(\mathbf{r}', t' + \tau_p + \tau_s + \frac{y'}{c_g^{(e)}} \right) = -w_{ab}^{(0)} \sin[x'_{ab}(\mathbf{r}')\tau_s] \sin \left[\frac{x'_{bc}(\mathbf{r}')}{2} \tau_p \right] \sin[\Delta\omega_{ac}t'] \quad (15b)$$

$$P_{ac}(\mathbf{r}, t) = -N(\mathbf{r}, t)\hbar\kappa_{ac}w_{ab}^{(0)} \sin[x'_{ab}(\mathbf{r}')\tau_s] \sin \left[\frac{x'_{bc}(\mathbf{r}')}{2} \tau_p \right] \left\{ \cos \left(\omega_{ac}^{(e)}t + \theta_{ac}^{(e)} - k_{ab}^{(e)}y \right) \cos \left[\Delta\omega_{ac} \left(t - \frac{y}{c_g^{(e)}} \right) \right] - \sin \left(\omega_{ac}^{(e)}t + \theta_{ac}^{(e)} - k_{ab}^{(e)}y \right) \sin \left[\Delta\omega_{ac} \left(t - \frac{y}{c_g^{(e)}} \right) \right] \right\} \quad (16)$$

Somit ist die enantiomerspezifische Information unzweideutig in der Mikrowellenemission eines bestimmten Enantiomers mit dem Erwerb der Phase $\theta_{ac}^{(e)} = \theta_{ab}^{(e)} + \theta_{bc}^{(e)}$ von den treibenden DQ-Feldern, oder aber der gegenteiligen, kodiert. Wennleich wir hier im Detail nur ein progressives Schema, in dem das für beide Übergänge gemeinsame Niveau E_b das intermediate Niveau ist, betrachtet haben, können die Ergebnisse auch auf alle anderen progressiven und regressiven Schemata durch Tausch der Indices $kl \leftrightarrow lk$ entsprechend der Energieniveaubfolge und Vorzeicheninversion entsprechend $\Delta\omega_{kl} \rightarrow -\Delta\omega_{lk}$, $v_{kl} \rightarrow -v_{lk}$ und $w_{kl} \rightarrow -w_{lk}$, wenn die Indices vertauscht wurden, angewendet werden.

Dadurch, dass nur Vorzeichen der enantiomerspezifischen Dipolmomentkomponenten auf die absolute Konfiguration eines chiralen Moleküls bezogen werden müssen, sind – gegenüber den traditionellen chiroptischen Spektroskopie-techniken, die von der Orientierung des elektrischen und magnetischen Dipolübergangsmoments bezüglich der absoluten Konfiguration des Moleküls abhängen – weniger teure quantenchemische Rechnungen notwendig.

Zwar mag noch einige Zeit bis zur Routineanwendung vergehen, allerdings hat der konzeptionell neue Ansatz von Patterson und Mitarbeitern zur chiroptischen Spektroskopie ein zuvor nicht verfügbares Potenzial für die Bestimmung der absoluten Konfiguration von bisher unbelegten chiralen Molekülen.

Eingegangen am 14. August 2013
Online veröffentlicht am 2. Oktober 2013

-
- [1] A. Patterson, M. Schnell, J. M. Doyle, *Nature* **2013**, *497*, 475–477.
 - [2] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*, Plenum, New York, **1981**, S. 37–62.
 - [3] C. H. Townes, A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, Dover Publications, New York, **1975**, S. 95–100.
 - [4] J. I. Steinfeld, P. L. Houston, in *Laser and coherence spectroscopy* (Hrsg.: J. I. Steinfeld), Plenum Press, New York, **1978**, S. 1–123.
 - [5] J.-U. Grabow, in *Handbook of High-Resolution Spectroscopy* (Hrsg.: M. Quack, F. Merkt), Wiley, Chichester, **2011**, S. 723–799.
-