



## Optyka nanostruktur

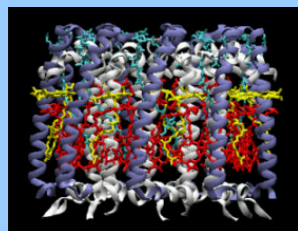
Sebastian Maćkowski

Instytut Fizyki

Uniwersytet Mikołaja Kopernika

Adres poczty elektronicznej: mackowski@fizyka.umk.pl

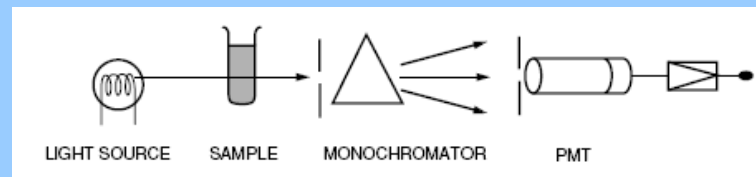
Biuro: 365, telefon: 611-3250



SL 2008/2009



## Eksperyment optyczny

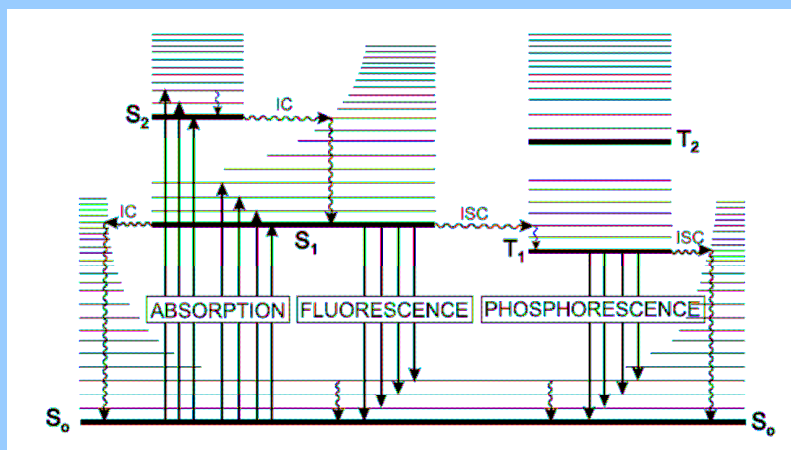


- ) roztwór czy ciało stałe, temperatura
- ) pomiar dynamiczny lub stacjonarny
- ) zakres widmowy pobudzenia i emisji
- ) szybkość zachodzących procesów (czy ps czy s)
- ) ... (rozdzielczość, natężenie światła, liczba obiektów)

SL 2008/2009



## Diagram Jabłońskiego

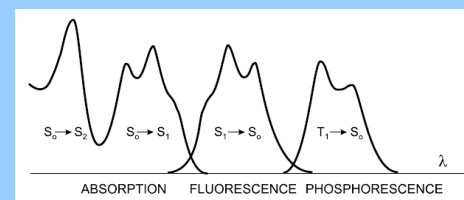
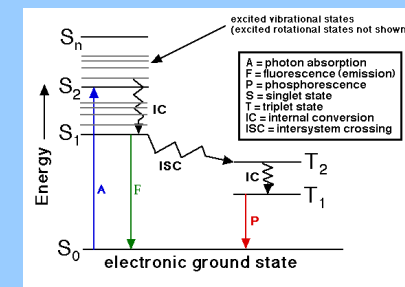


SL 2008/2009



## Typowe czasy

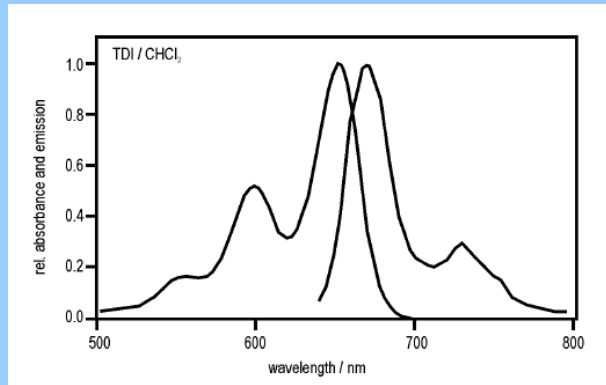
- absorpcja:  $10^{-15}$  s
- relaksacja wibracyjna:  $10^{-12} - 10^{-10}$  s
- czas życia w stanie S1:  $10^{-10} - 10^{-7}$  s,
- konwersja wewnętrzna:  $10^{-11} - 10^{-9}$  s
- konwersja międzysystemowa:  $10^{-10} - 10^{-8}$  s
- czas życia stanu T1:  $10^{-6} - 1$  s



SL 2008/2009



## Typowe widmo fluorescencji



SL 2008/2009



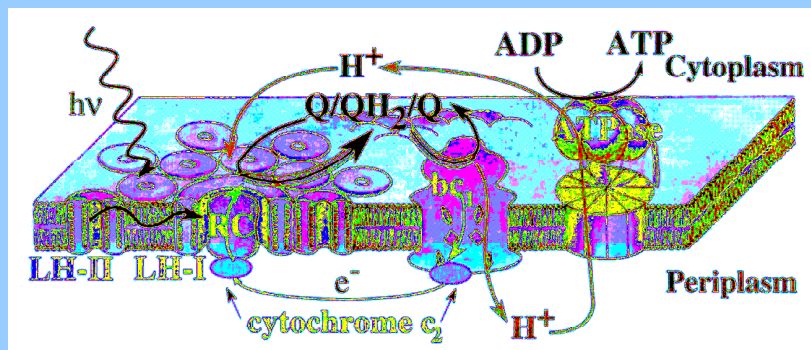
## Organizmy fotosyntetyczne



SL 2008/2009



## Aparat fotosyntetyczny

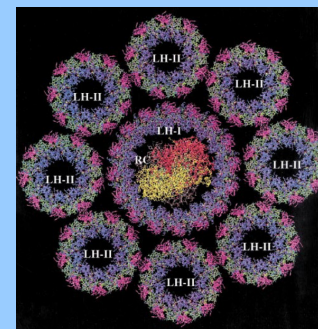


SL 2008/2009



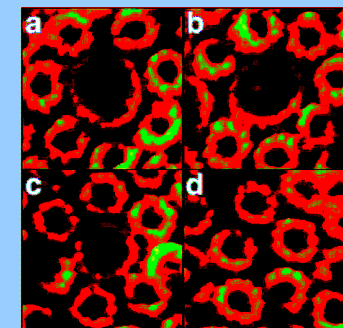
## Kompleks LH2

membrana – model



X. Hu, T. Ritz, A. Damjanovic, F. Autenrieth, & K. Schulten (2002) Q. Rev. Biophys. 35, 1–62

membrana – obraz AFM



Scheuring S. & Sturgis J. (2005) Science 309, 484-487

SL 2008/2009



## Struktura kompleksu LH2

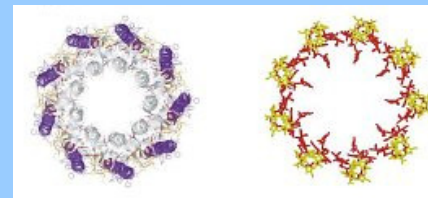
struktura LH2 została określona z dokładnością 2.5 Å przy pomocy krystalografii promieni X (X-ray crystallography)

McDermott, G., Prince, S., Freer, A., Hawthornthwaite-Lawless, A., Papiz, M., Cogdell, R. & Isaacs, N. (1995) Nature **374**, 517-521

SL 2008/2009



## Struktura kompleksu LH2



### PIĘKNA SYMETRIA

27 molekuł bakteriochlorofilu tworzących dwa pierścienie

B850 – silne oddziaływanie, odległość między najbliższymi sąsiadami ~ 9 Å

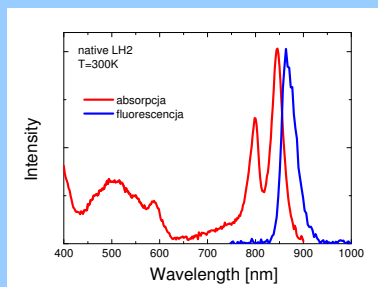
B800 – słabe oddziaływanie, odległość między najbliższymi sąsiadami ~ 21 Å

SL 2008/2009

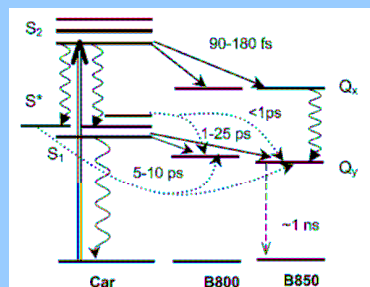


## Własności optyczne

absorpcja i emisja



przekaz energii



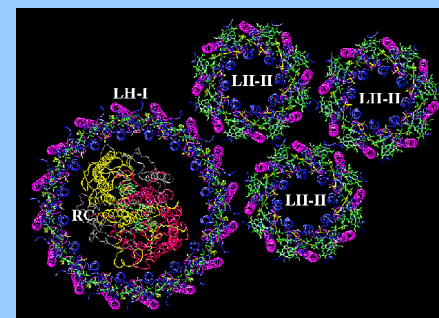
szybki i wydajny przekaz energii między karotenoidami a chlorofilem  
fluorescencja związana z pierścieniem B850

T. Polivka and V. Sundström, (2004) Chem. Rev. **104**, 2021

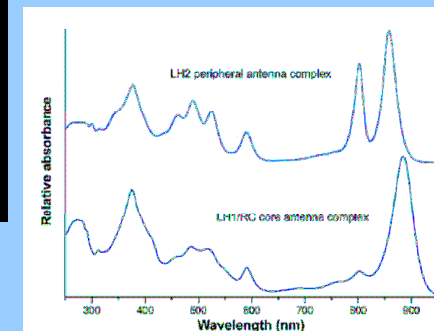
SL 2008/2009



## Absorpcja i przekaz energii



kaskadowy przekaz energii między antenami LH2, LH1 i centrum reakcji

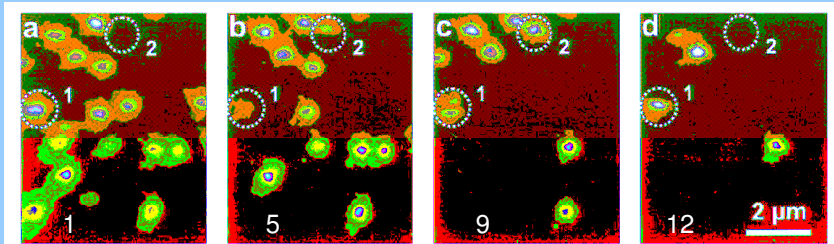


SL 2008/2009



## Pierwsze wyniki

mikroskopia konfokalna unieruchomionych kompleksów LH2  
 energia pobudzenia – 800 nm  
 rozdzielczość przestrzenna – 700 nm  
 rozdzielczość czasowa ~ 100 ps



Bopp, M. A., Jia, Y., Li, L., Cogdell, R. J. & Hochstrasser, R. M. (1997) Proc. Natl. Acad. Sci. USA **94**, 10630–10635

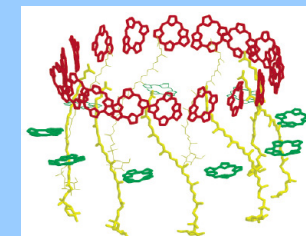
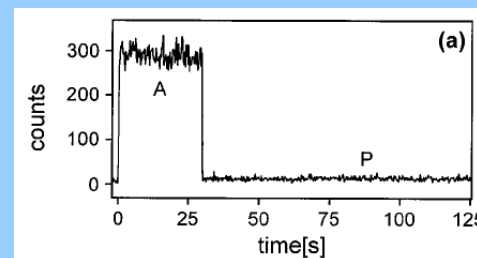
brak informacji spektralnej

SL 2008/2009



## Pierwsze wyniki

gaszenie fluorescencji w jednym kroku  
 – efekt silnego oddziaływania między molekułami tworzącymi pierścień B850



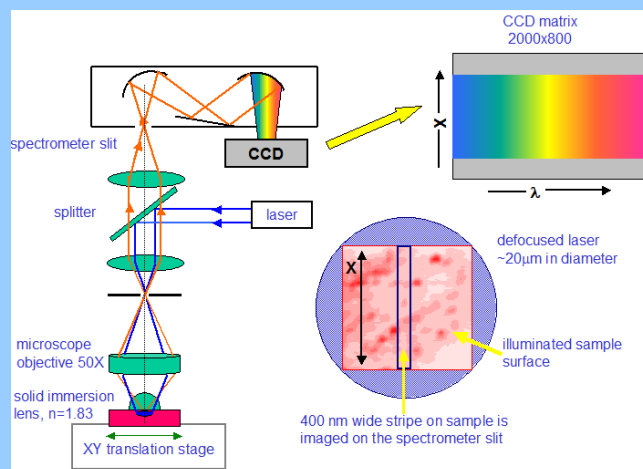
Bopp, M. A., Jia, Y., Li, L., Cogdell, R. J. & Hochstrasser, R. M. (1997) Proc. Natl. Acad. Sci. USA **94**, 10630–10635

SL 2008/2009



## Mikroskop konfokalny

T~5K



SL 2008/2009



## Mikroskop konfokalny

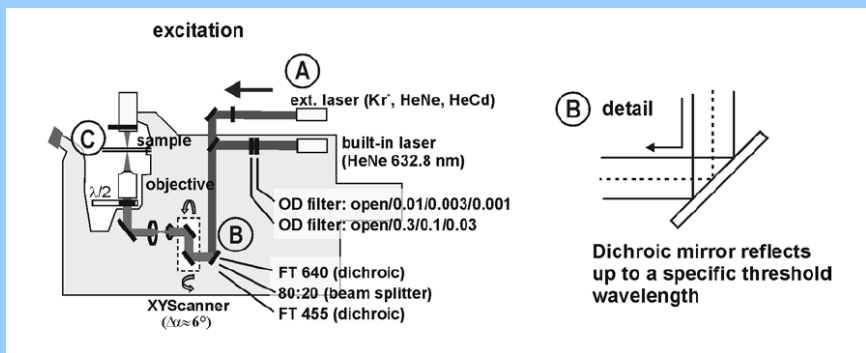
T=300K



SL 2008/2009



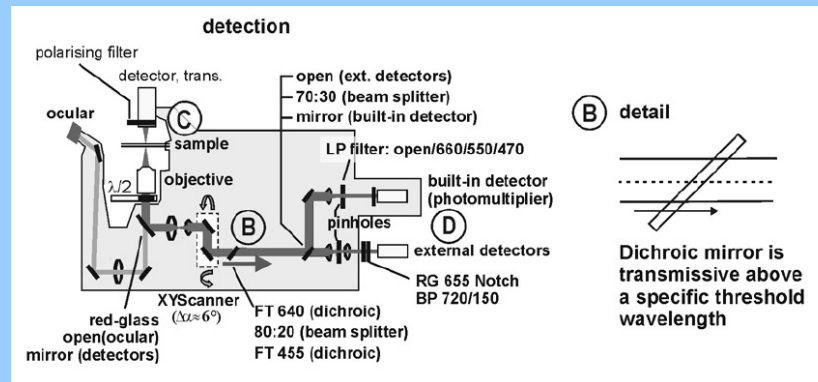
## Droga wzbudzenia



SL 2008/2009



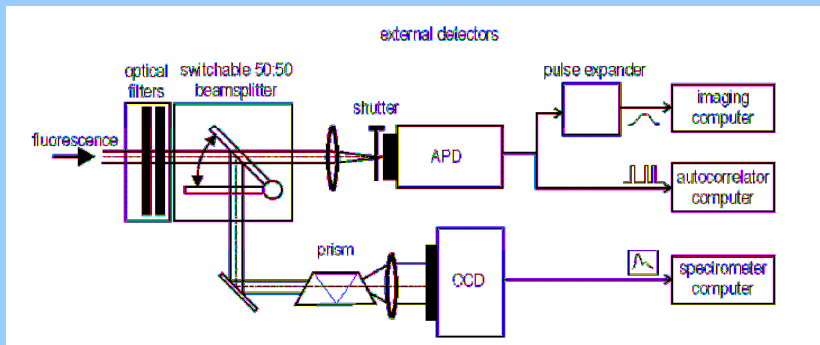
## Droga detekcji



SL 2008/2009



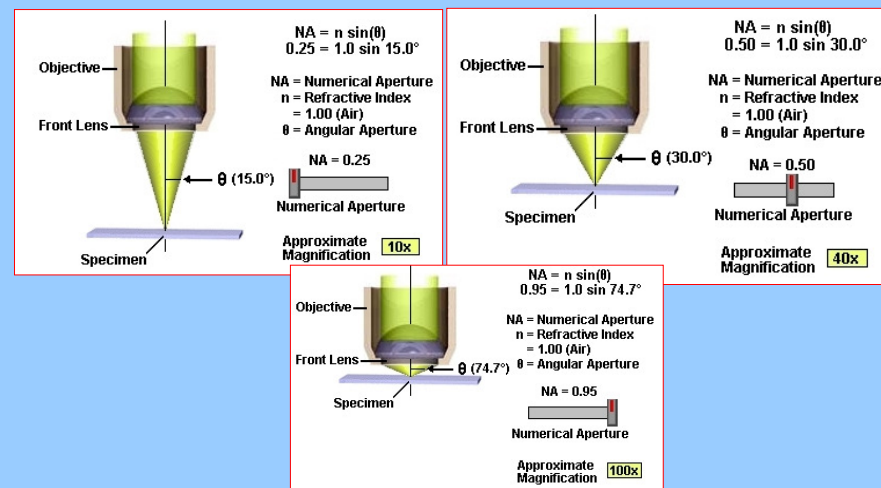
## Detektory



SL 2008/2009



## Apertura numeryczna

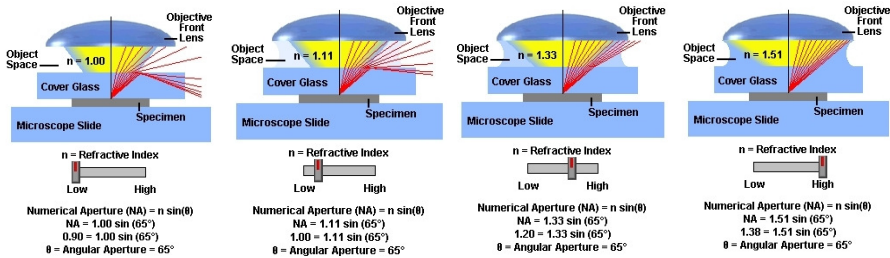


SL 2008/2009





## Współczynnik załamania



SL 2008/2009



## Fotodioda lawinowa

fotodioda lawinowa – avalanche photodiode  
– jeden z najbardziej czułych fotodetektorów

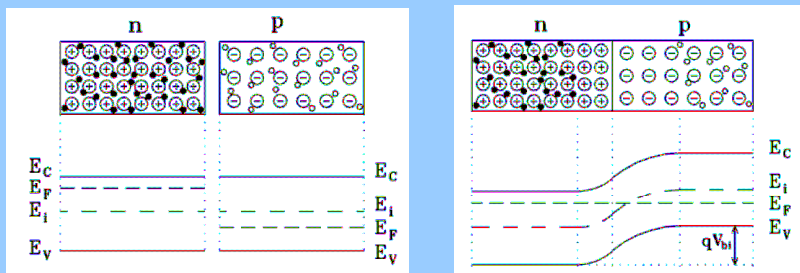


SL 2008/2009



## Złącze p-n

złącze p-n powstaje przez połączenie dwóch półprzewodników, z których jeden jest domieszkowany na typ p a drugi na typ n domieszki mają charakter płytkich donorów i akceptorów co zapewnia podobną koncentrację elektronów i dziur przy granicy



SL 2008/2009

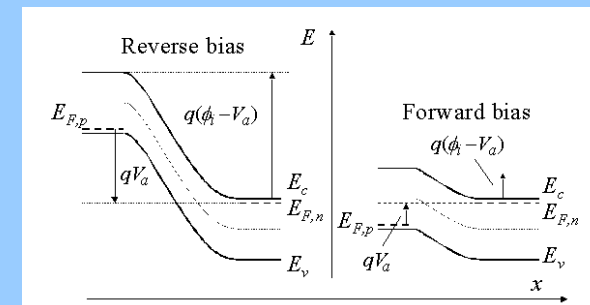


## Złącze p-n

złącze p-n w warunkach zewnętrznej różnicy potencjałów

kierunek zaporowy

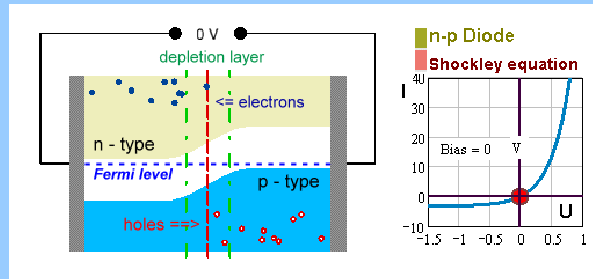
kierunek przewodzenia



SL 2008/2009



## Animacja



[http://www.mtmi.vu.lt/pfk/funkc\\_dariniai/diod/](http://www.mtmi.vu.lt/pfk/funkc_dariniai/diod/)

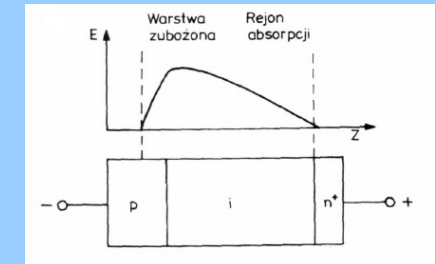
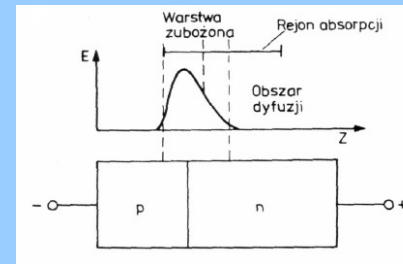
SL 2008/2009



## Fotodioda p-n & p-i-n

fotodioda p-n

fotodioda p-i-n



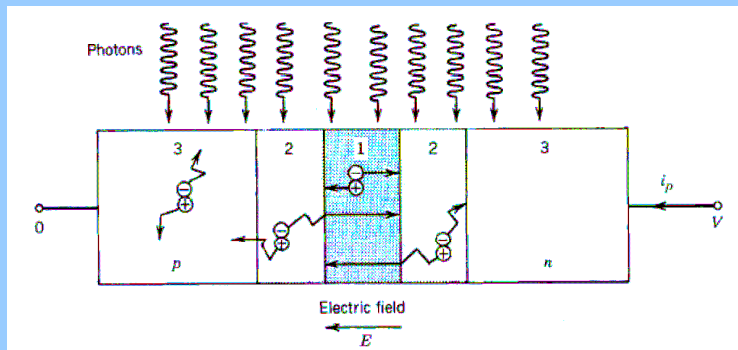
napięcie w kierunku zaporowym, około 30 V  
 prąd ciemny ~ 10 nA  
 czas odpowiedzi ~ 200 ns (p-n), ~ 5 ns (p-i-n)  
**brak wzmocnienia**

SL 2008/2009



## Fotodioda

fotodioda pn, polaryzacja w kierunku zaporowym



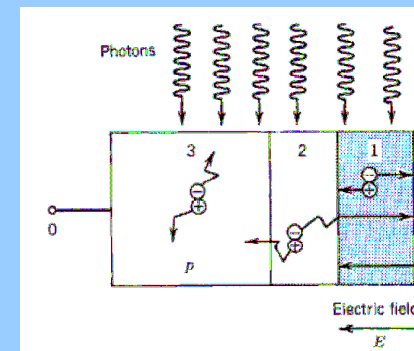
pary elektron-dziura tworzone w trzech regionach

SL 2008/2009



## Generacja nośników

region 3



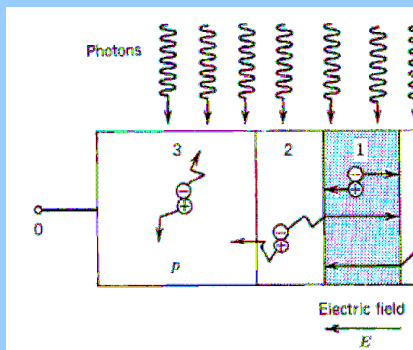
pary elektron-dziura tworzone w obszarze neutralnym  
 bez pola elektrycznego – tylko dyfuzja  
 rekombinacja spontaniczna  
 zerowy wkład do mierzonego prądu w obwodzie

SL 2008/2009



## Generacja nośników

region 2



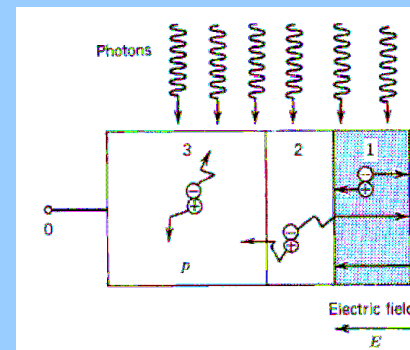
pary elektron-dziura tworzone w pobliżu obszaru zubożonego dzięki dyfuzji nośnik może trafić do obszaru zubożonego wkład do mierzonego prądu w obwodzie dają elektrony z obszaru  $p$  i dziury z obszaru  $n$

SL 2008/2009



## Generacja nośników

region 1



pary elektron-dziura tworzone w obszarze zubożonym silne pole elektryczne – separacja nośników  
brak rekombinacji spontanicznej  
prąd w kierunku zaporowym

SL 2008/2009



## Fotodiody p-i-n

typowe diody p-i-n i ich charakterystyki

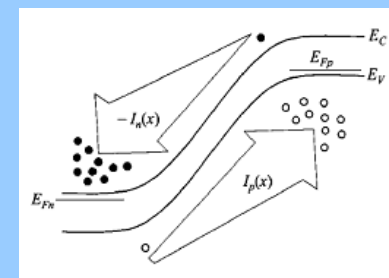
Parameter	Symbol	Unit	Si	Ge	InGaAs
Wavelength	$\lambda$	$\mu\text{m}$	0.4–1.1	0.8–1.8	1.0–1.7
Responsivity	$R$	A/W	0.4–0.6	0.5–0.7	0.6–0.9
Quantum efficiency	$\eta$	%	75–90	50–55	60–70
Dark current	$I_d$	nA	1–10	50–500	1–20
Rise time	$T_r$	ns	0.5–1	0.1–0.5	0.02–0.5
Bandwidth	$\Delta f$	GHz	0.3–0.6	0.5–3	1–10
Bias voltage	$V_b$	V	50–100	6–10	5–6

SL 2008/2009



## Jonizacja

jonizacja – w przypadku gdy pole elektryczne przekroczy określoną wartość, większą niż przerwa energetyczna, nośniki uzyskują energię, która jest wystarczająco duża by wygenerować parę elektron - dziura



SL 2008/2009





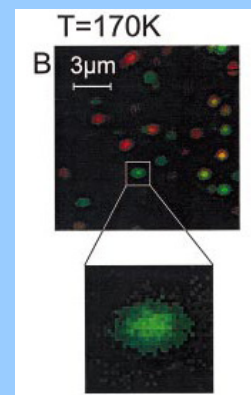
## Typowe APD

Parameter	Symbol	Unit	Si	Ge	InGaAs
Wavelength	$\lambda$	$\mu\text{m}$	0.4–1.1	0.8–1.8	1.0–1.7
Responsivity	$R_{\text{APD}}$	A/W	80–130	3–30	5–20
APD gain	$M$	—	100–500	50–200	10–40
$k$ -factor	$k_A$	—	0.02–0.05	0.7–1.0	0.5–0.7
Dark current	$I_d$	nA	0.1–1	50–500	1–5
Rise time	$T_r$	ns	0.1–2	0.5–0.8	0.1–0.5
Bandwidth	$\Delta f$	GHz	0.2–1	0.4–0.7	1–10
Bias voltage	$V_b$	V	200–250	20–40	20–30

SL 2008/2009



## Eksperymenty w $T < 300\text{K}$



mikroskopia i spektroskopia konfokalna  
unieruchomionych kompleksów LH2  
energia pobudzenia – 800 nm

pomiar zależności polaryzacyjnych: przy  
pobudzeniu pierścienia BChl o wyższej  
energii, emisja molekuł z pierścienia B850  
nie zależy od polaryzacji pobudzenia

radykałna poprawa fotostabilności  
kompleksu LH2 w niskiej temperaturze

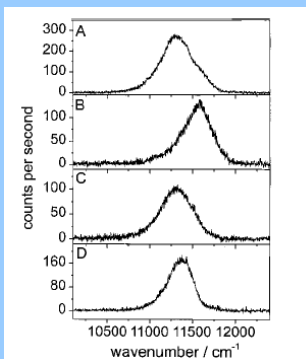
Tietz, C., Cheklov, O., Drabentstet, A., Schuster, J. &  
Wrachtrup, J. (1999) J. Phys. Chem. B **103**, 6328–6333

SL 2008/2009

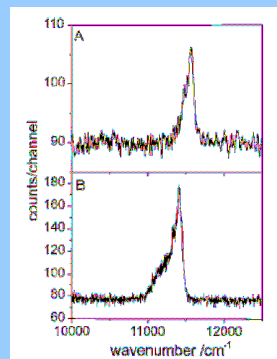


## Fluorescencja

T=200 K



T=19 K & T=9.5 K

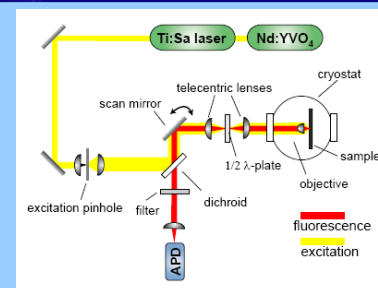


z powodu silnego oddziaływania ekscytonowego  
brak jest wąskiej linii zero-fononowej

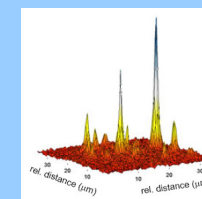
SL 2008/2009



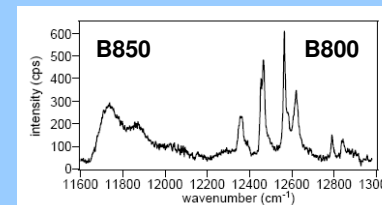
## Widmo wzbudzenia



emisja pojedynczych  
kompleksów LH2



widmo wzbudzenia



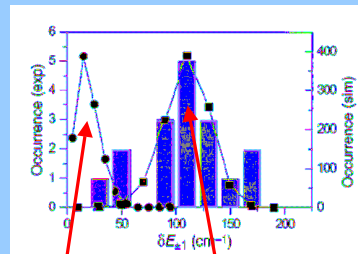
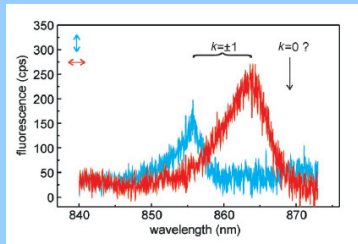
van Oijen, A. M., Ketelaars, M., Kohler, J., Aartsma, T.  
J. & Schmidt, J. (1999). Science **285**, 400–402.

SL 2008/2009

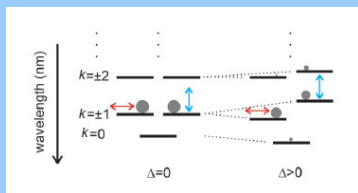


## Symetria kompleksu LH2

rozszczenie poziomów ekscytonowych



nieporządek      nieporządek + asymetria



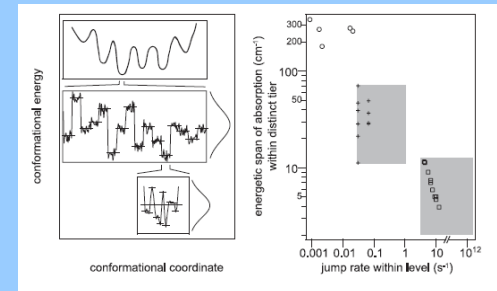
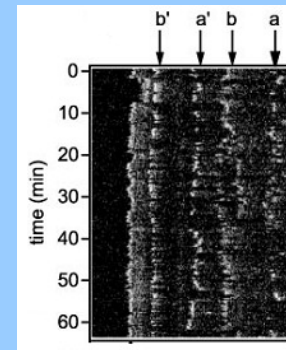
van Oijen, A. M., Ketelaars, M., Kohler, J., Aartsma, T. J. & Schmidt, J. (1999) *Science* **285**, 400–402.

SL 2008/2009



## Dynamika konformacyjna

pojedynczy kompleks LH2, pasmo B800



hierarchiczny model krajobrazu energetycznego białka tworzącego kompleks LH2

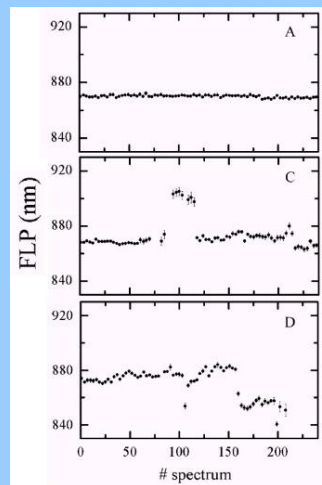
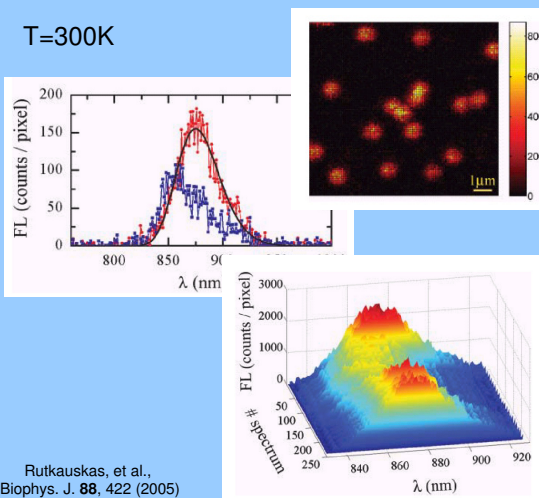
Hofmann, C., Aartsma, T.J. Michel, H., and Kohler, J. (2003) *Proc. Natl. Acad. Sci.* **100**, 15534–15538

SL 2008/2009



## Dynamika konformacyjna

T=300K



Rutkauskas, et al., *Biophys. J.* **88**, 422 (2005)

SL 2008/2009



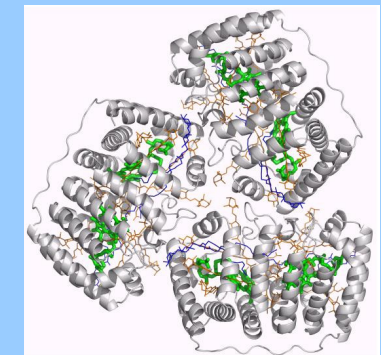
## Perydynina-chlorofil-białko



*Amphidinium carterae*



struktura (krystalografia promieni X)



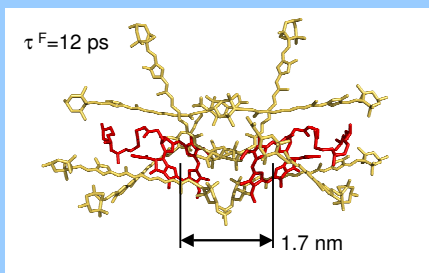
E. Hofmann et al., *Science* (1996)

SL 2008/2009



## Perydynina-chlorofil-białko

monomer PCP

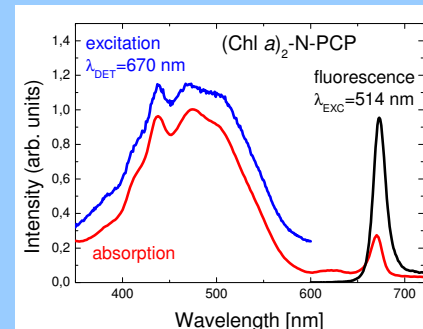


Chl:Per - 1:4  
 dominująca absorpcja - karotenoidy  
 słabe oddziaływanie między Chl

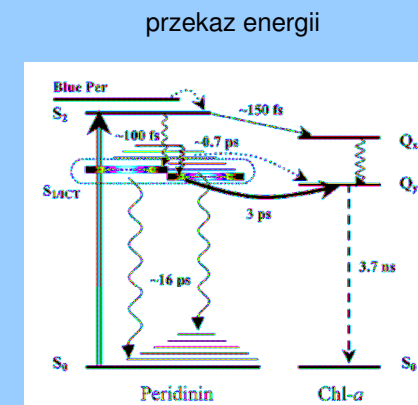
SL 2008/2009



## PCP – własności optyczne



wydajność kwantowa ~30%  
 długość fali emisji ~ 673 nm  
 absorpcja w zakresie 400-550 nm

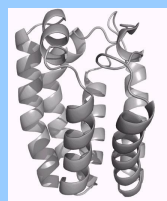


D. Zigmantas *et al.* PNAS (2002)

SL 2008/2009

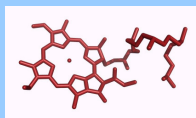


## Rekonstrukcja Chl a



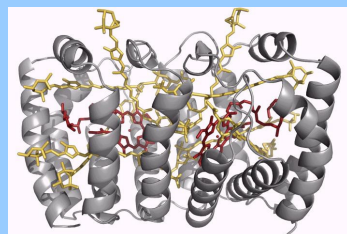
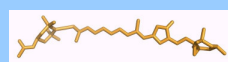
1 Chl a

+



+

4 Per



(Chl a)<sub>2</sub>-N-PCP

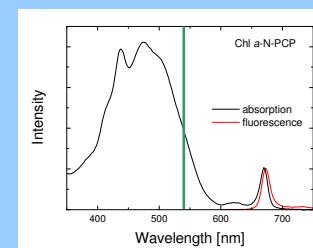
T. Brotsudarmo, SM, *et al.*,  
 FEBS Lett. **580** (2006) 5257

SL 2008/2009

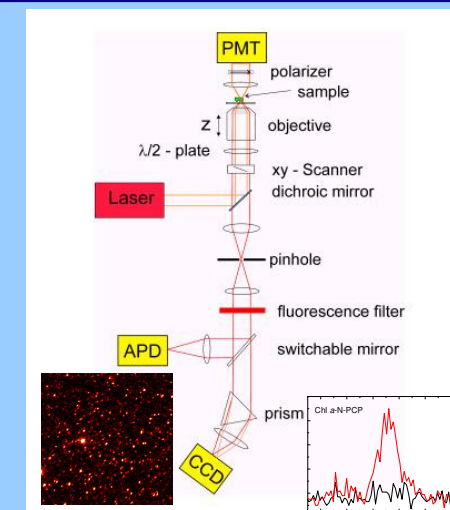


## Metoda badawcza

mikroskop konfokalny LSM 410  
 obiektyw immersyjny NA = 1.3  
 rozmiar obrazu 30  $\mu$ m x 30  $\mu$ m  
 moc lasera I = 32  $\mu$ W  
 plamka lasera ~ 300 nm  
 energia lasera 532 nm, 632 nm



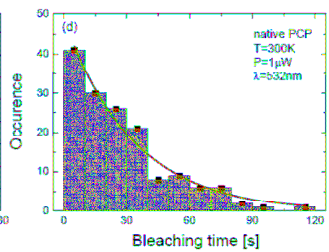
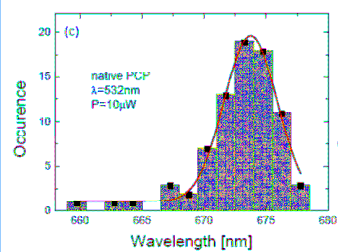
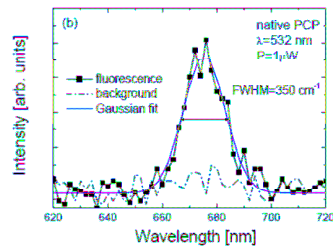
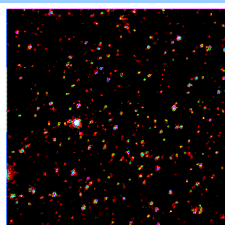
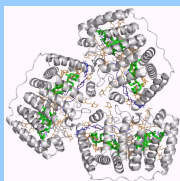
S. Wörmke, SM, *et al.*, APL **90** (2007) 193901



SL 2008/2009



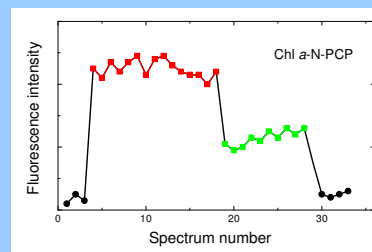
## Podstawowe własności



SL 2008/2009

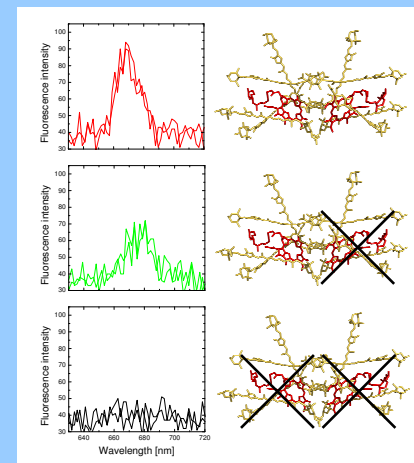


## Oddziaływanie Chl-Chl



dwustopniowy zanik intensywności świecenia – słabe oddziaływanie

niezależny pomiar fluorescencji z obu Chl w monomerze

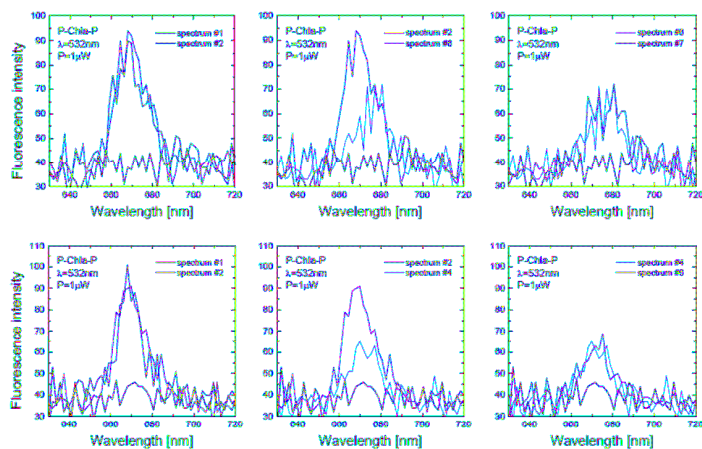


S. Wörmke, SM, et al., BBA - Bioenergetics 1767 (2007) 956

SL 2008/2009



## Oddziaływanie Chl-Chl

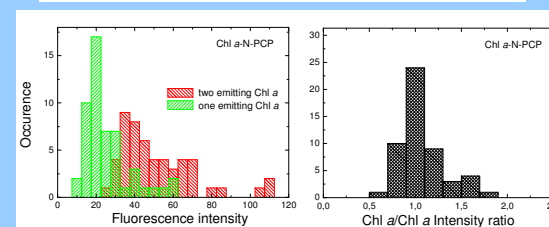
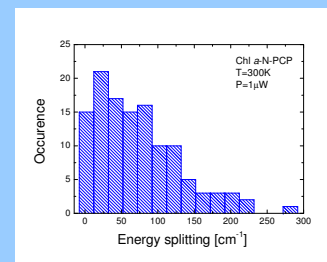
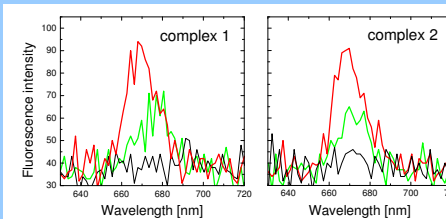


SL 2008/2009



## Oddziaływanie Chl-Chl

Chls in a monomer are rarely isoenergetic



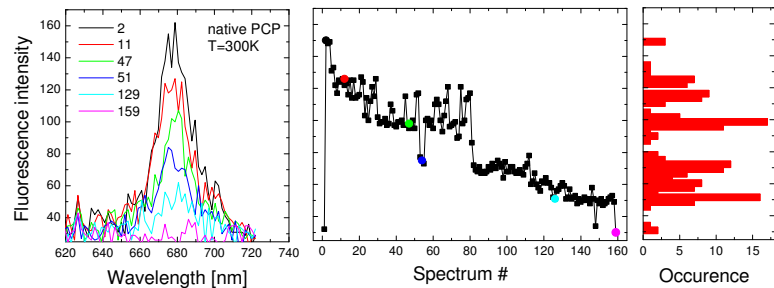
Chls contribute equally to the fluorescence intensity

SL 2008/2009





## Oddziaływanie Chl-Chl

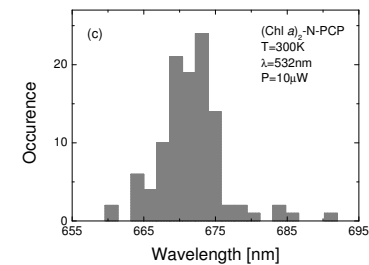
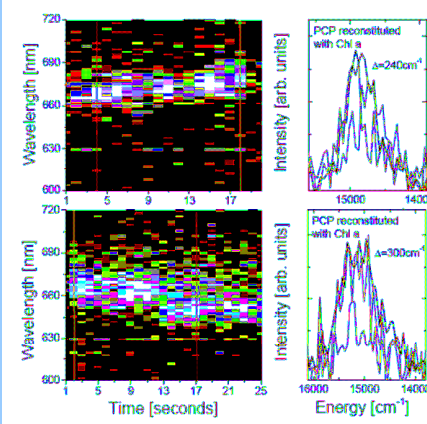


native complexes that contain six Chl a molecules feature multiple intensity steps

SL 2008/2009



## Dynamika białka



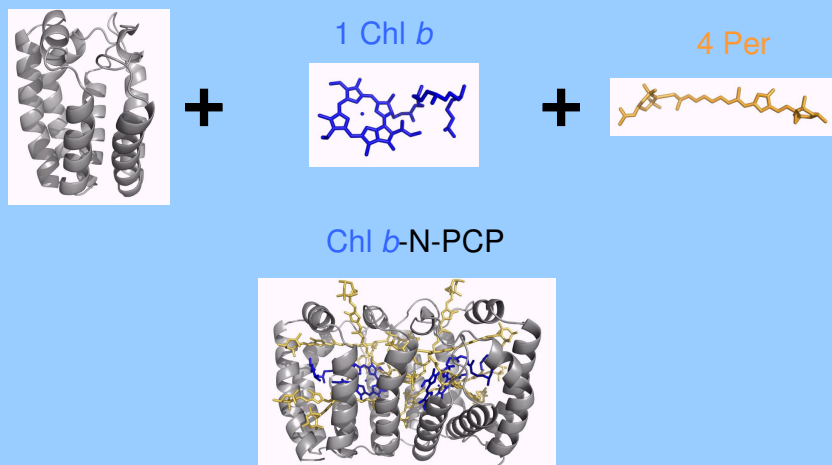
wzrost szerokości rozkładu energii fluorescencji PCP

S. Wörmke, SM, *et al.*, APL 90 (2007) 193901

SL 2008/2009



## Układy z innymi chlorofilami

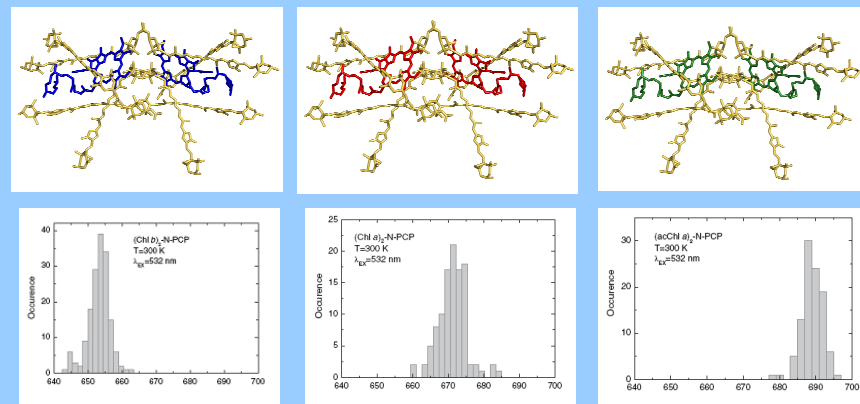


T.H.P. Brotsudarmo, SM, *et al.*, Photosynth. Res. 95 (2008) 247

SL 2008/2009



## Pojedyncze kompleksy



S. Wörmke, SM, *et al.*, J. Fluor. 18 (2008) 611

SL 2008/2009