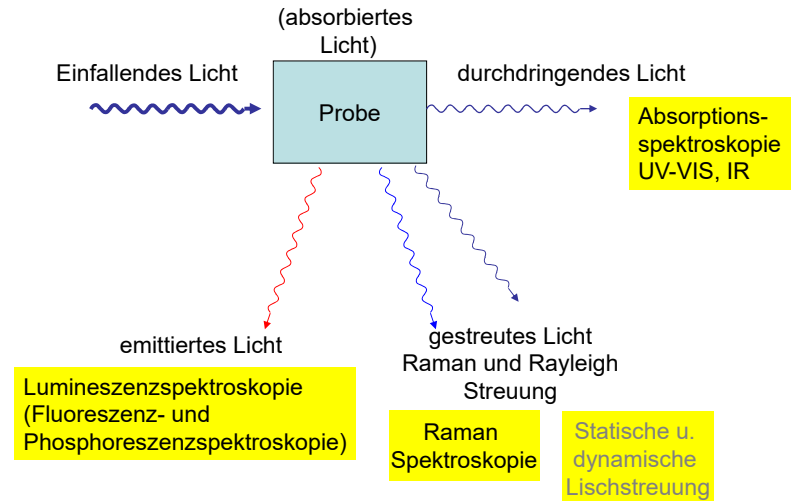


# Methoden der Strukturanalyse: Optische Vibrationsspektroskopie

László Smeller

2018

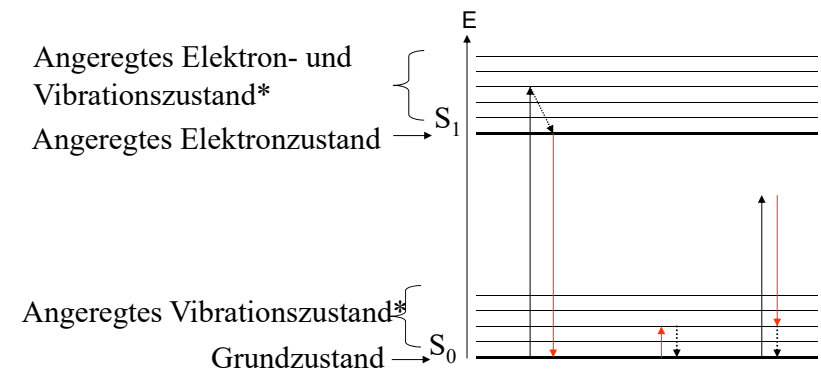


## Absorption und Emissionsspektroskopie

- Analyse des durchdringenden bzw. emittierten Lichtes als Funktion der Wellenlänge
- Information:
  - Identifizierung der Atome und Moleküle,
  - Detektierung der Konformationsänderungen der Moleküle
  - Konzentrationsbestimmung

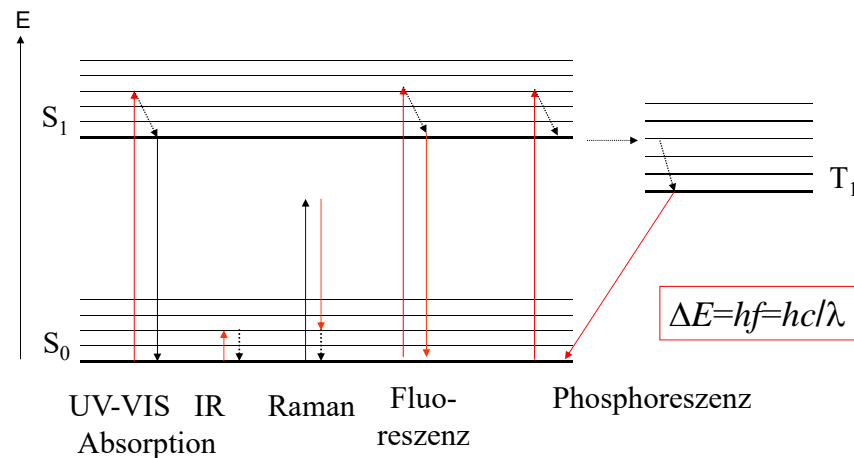
## Was passiert in einem Atom oder Molekül, bei der Absorption eines Lichtquants?

### Energieübergänge: Jablonski diagram



\*nur bei Molekülen!

## Was passiert in einem Atom oder Molekül, bei der Absorption eines Lichtquants?



## Absorptionsspektroskopie (UV-VIS)

Zur Erinnerung:

- Absorptionsgesetz:  $J = J_0 \cdot e^{-\mu x}$  wo:  $\mu(\text{Stoff}, c, \lambda)$
- Lambert-Beer Gesetz: 
$$A = \lg \frac{J_0}{J} = \varepsilon(\lambda) cx$$
- Spektrum:  $A(\lambda)$
- Messung mit einem Spektrophotometer (Aufbau: siehe Praktikum)  
Referenzlösung ( $J_0$ )
- Information: - Identifizierung,  
- Konzentrationsbestimmung.

## Infrarotspektroskopie

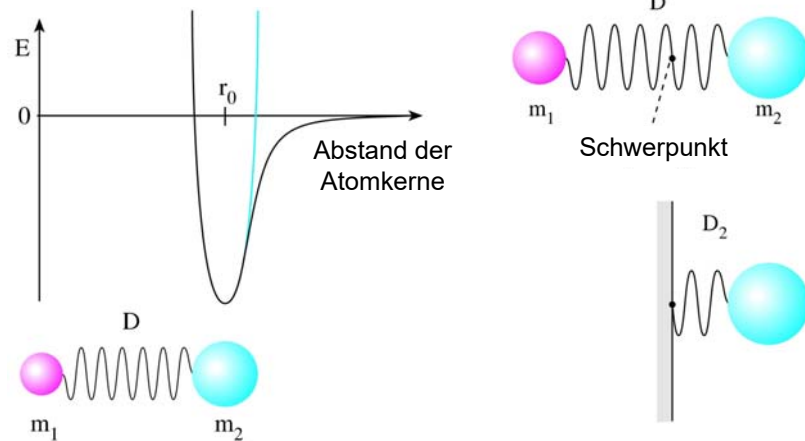
- Infrarotes Licht:  $\lambda = 800 \text{ nm} - 1 \text{ mm}$   
Mittleres Infrarot:  $2,5 - 50 \mu\text{m}$
- Absorptionsspektroskopie
- Das absorbiertes Licht induziert Molekülschwingungen
- Das Spektrum ist besonders empfindlich für die Molekülstruktur
- spezielle Detektierungstechnik: Fourier Transform-Spektrometer

## Molekülschwingungen

Die Bewegungen von Elektronen und von Atomkerne können getrennt behandelt werden. (Born-Oppenheimer Annäherung.)

In der klassischen Physik wird die Wechselwirkung zwischen der Atomkerne mit einer Feder beschrieben.

# Molekülschwingungen: Einfachstes Beispiel: Zweiatomiges Molekül



Aus der früheren Physikstudien:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D_2}{m_2}}$$

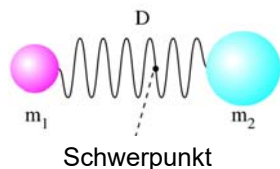
$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{\ell_1}{\ell_2} = \frac{\Delta \ell_1}{\Delta \ell_2}$$

$$\begin{aligned} \frac{D_2}{D} &= \frac{F/D}{F/D_2} = \\ &= \frac{\Delta \ell}{\Delta \ell_2} = \frac{\ell}{\ell_2} = \frac{\ell_1 + \ell_2}{\ell_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1} \end{aligned}$$

$$F = D \Delta \ell$$

$$\Rightarrow \frac{m_1 + m_2}{m_1} = \frac{D_2}{D}, \text{ eingesetzt in } f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D_2}{m_2}}$$

die Schwingungsfrequenz:



$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

$$m_{\text{red}} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \text{ ist als reduzierte Masse genannt}$$

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{m_{\text{red}}}}$$

Die Wellenlänge des Lichtes mit dieser Frequenz:  $\lambda = \frac{c}{f} = 2\pi c \sqrt{\frac{m_{\text{red}}}{D}}$

Statt Wellenlänge verwendet man in IR Spektroskopie die Wellenzahl  $\nu$ . Die Wellenzahl ist der Kehrwert der Wellenlänge.

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{D}{m_{\text{red}}}} \quad \nu: [\text{m}^{-1}, \text{cm}^{-1}]$$

Beispiel: CO

gemessene Wellenzahl:  $\nu = 2143 \text{ cm}^{-1}$

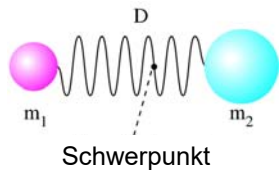
$$\left. \begin{aligned} \Rightarrow \lambda &= 4,67 \mu\text{m} \Rightarrow f = 6,43 \cdot 10^{13} \text{ Hz} \\ m_{\text{C}} &= 2 \cdot 10^{-26} \text{ kg}, m_{\text{O}} = 2,7 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \end{aligned} \right\} \Rightarrow D = 1875 \text{ N/m}$$

D kann man berechnen, wenn  $\nu$  ist bekannt,

$\nu$  kann man berechnen, wenn D ist bekannt

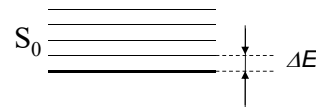
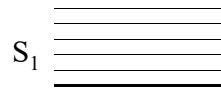
## Zusammenhang zwischen den Schwingungen der klassischen Physik und den Energieniveaus der Quantenmechanik

- Klassische Physik
- Quantenmechanik



$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{m_{red}}}$$

Resonanz mit dem Licht von Frequenz  $f$



$$\Delta E = hf$$

sind gleich!!!

## Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Masse und Bindungsstärke

Masse:

Frequenz [Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ )]

B-H 2400	C-H 3000	N-H 3400	O-H 3600	F-H 4000
Al-H 1750	Si-H 2150	P-H 2350	S-H 2570	Cl-H 2890
	Ge-H 2070	As-H 2150	Se-H 2300	Br-H 2650

Wasser (O-H): 3600  $\Rightarrow$  D<sub>2</sub>O: 2600  $\text{cm}^{-1}$

Bindungsstärke:

C-N: 1100  $\text{cm}^{-1}$ ,  
C=N: 1660  $\text{cm}^{-1}$ ,  
C $\equiv$ N: 2220  $\text{cm}^{-1}$ .

14

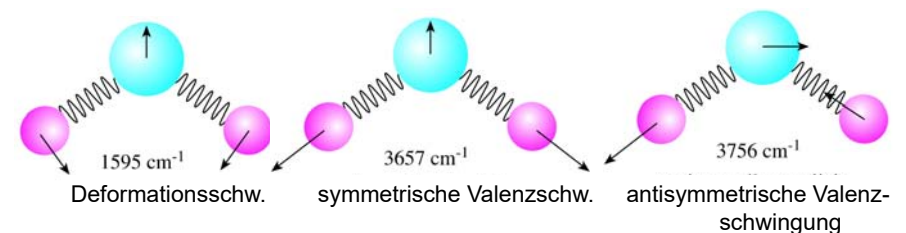
## Schwingungen der vielatomigen Molekülen

Molekül mit N Atome:

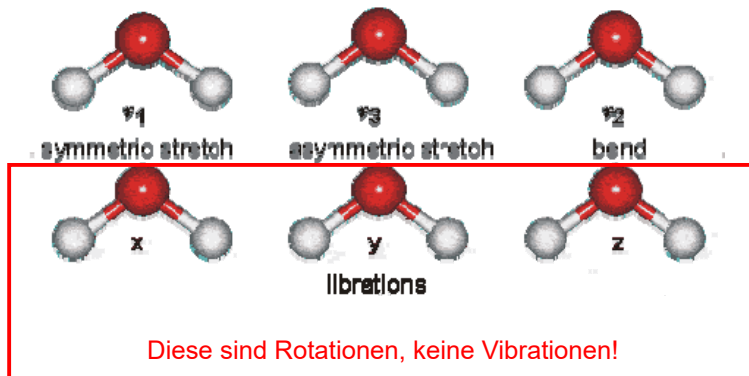
- 3N Freiheitsgrad, woraus 3 die translation 3 die Rotation des Moleküles
- 3N-6 Schwingungsfreiheitsgrad (bei linearen Molekülen nur 3N-5)
- Normalschwingungen

## Normalschwingungen

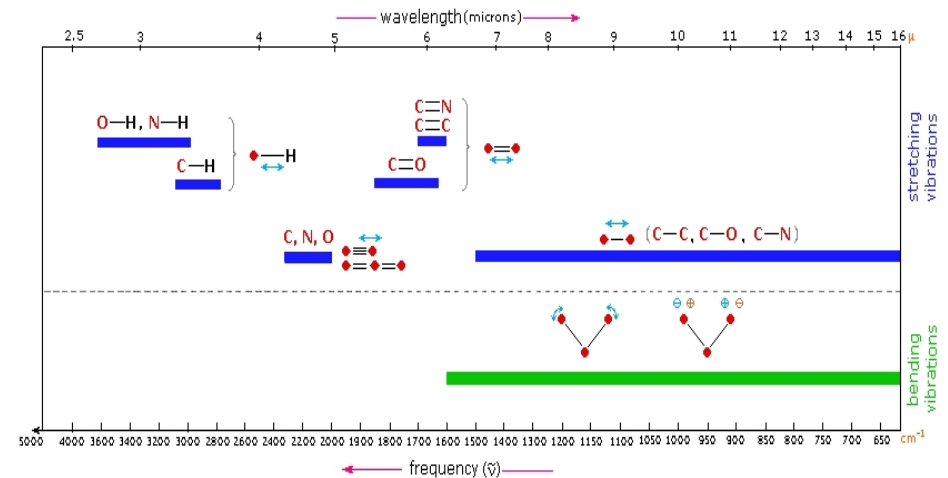
- Alle Atome schwingen mit derselben Frequenz aber mit unterschiedlichen Amplitude und Richtung.
- zB. Wasser:



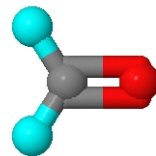
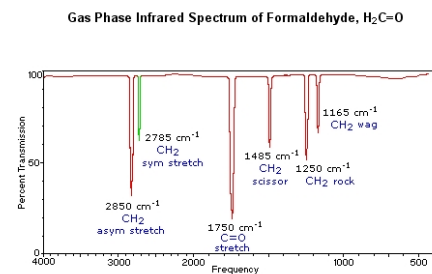
# Die Normalschwingungen des Wassers



# Einige typische Schwingungsfrequenzen



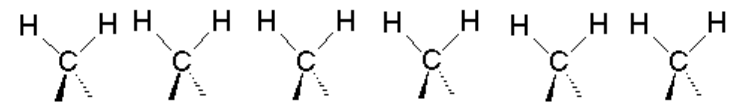
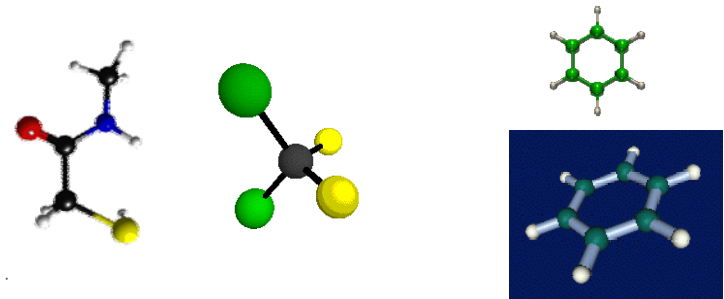
## Beispiel: Formaldehyd



- ☐ View CH<sub>2</sub> Asymmetric Stretch
- ☐ View CH<sub>2</sub> Symmetric Stretch
- ☐ View C=O Stretch
- ☐ View CH<sub>2</sub> Scissoring
- ☐ View CH<sub>2</sub> Rocking
- ☐ View CH<sub>2</sub> Wagging

- ☐ Ball&Stick Model
- ☐ Spacefill Model
- ☐ Stick Model
- ☐ Motion Off

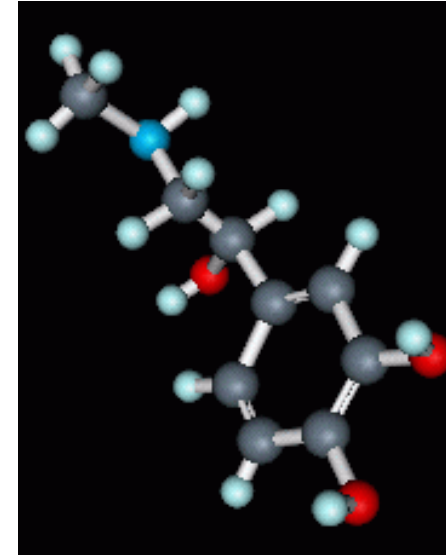
## Einige Molekülschwingungen als Beispiel



## Flavin



21



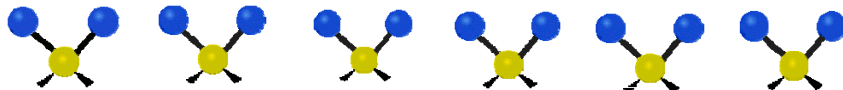
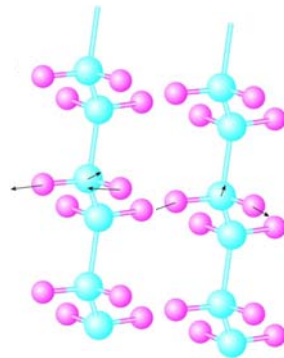
22

## Schwingungen der Makromoleküle

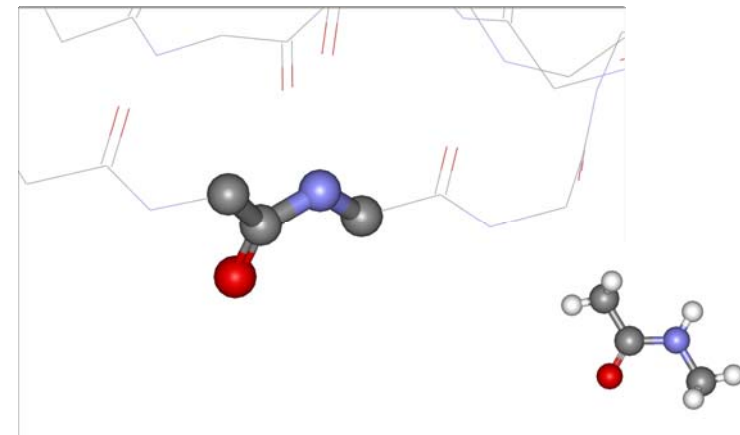
Globale Schwingungen  
(sind zu kompliziert!)

Lokalisierte Schwingungen:

z.B.: Schwingungen der  $\text{CH}_2$   
Gruppen in Lipidmoleküle



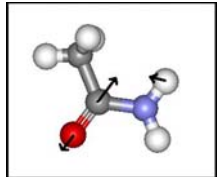
## Infrarotspektroskopie der Proteinen



# Schwingungen der Proteinen

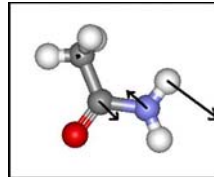
Amidschwingungen

Konformationempfindliche Schwingungen



Amid I

Sekundäre



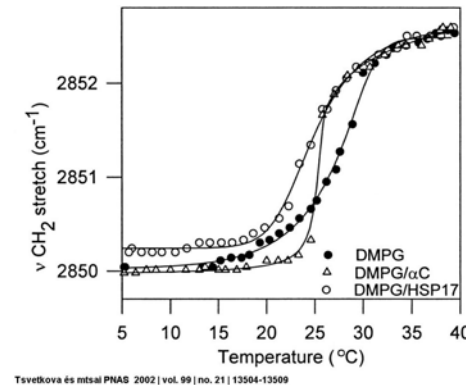
Amid II

Tertiäre struktur

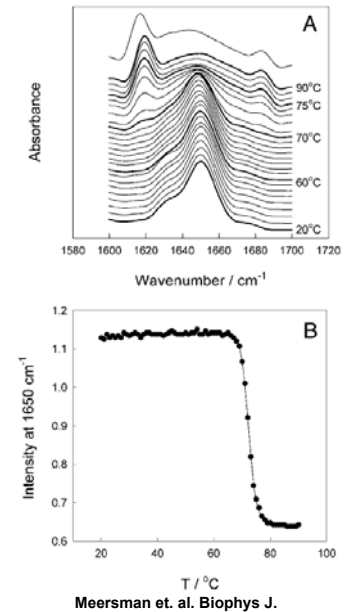
25

Beispiele für Anwendungen:

Phasenübergang in Lipid-Doppelschicht



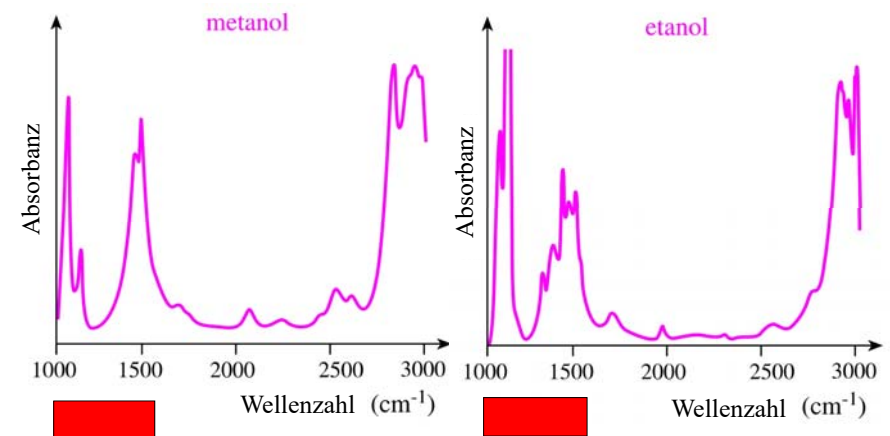
Eiweisdenaturation



## Pharmazeutische Anwendungen

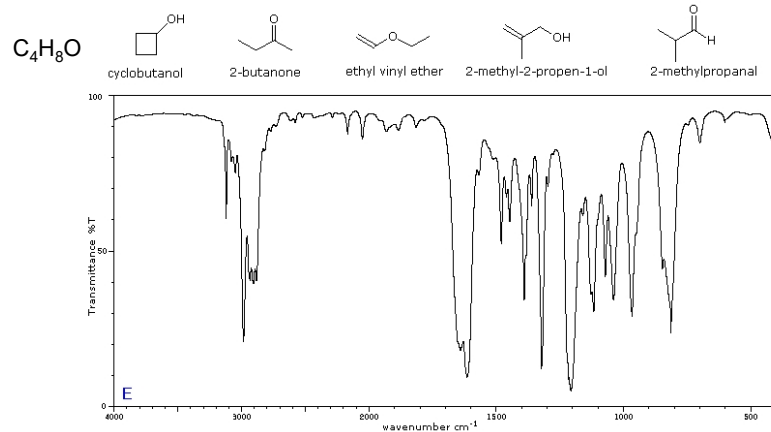
- Beim Synthese: Kontrolle der Synthese: Identifizierung der Zwischen- und Endprodukte
- Beweisung des Molekülstrukturs
- Identifizierung der Metabolyten
- Kontrolle der Medizinien (Reinheitsuntersuchung)
- Bemerkung: Lambert-Beersches Gesetz ist gültig auch in IR Bereich, d.h. Konzentrationsbestimmung ist möglich, aber es ist nicht die Hauptanwendung.

## Identifizierung der Moleküle



Fingerprint Region (Fingerprintgebiet)

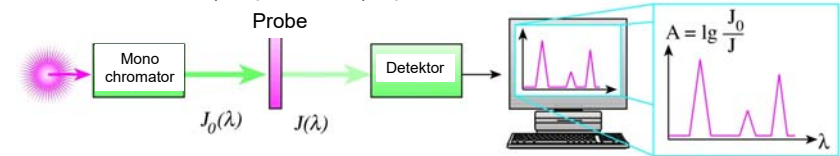
## Pharmazeutische Anwendung: Identifizierung der Moleküle, Beweisung des Raumstruktures



<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>

## Messung der Spektrum: Fourier- Transform-Spektrometer (FTIR)

Konventionelles (Dispersions-) Spektrometer



Fourier- Transform-Spektrometer

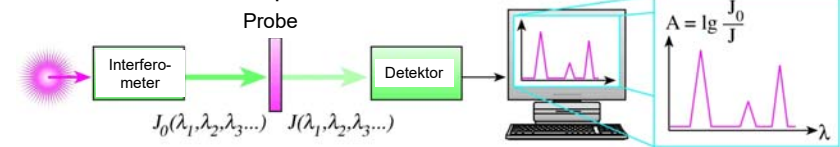


Abb. 6.17

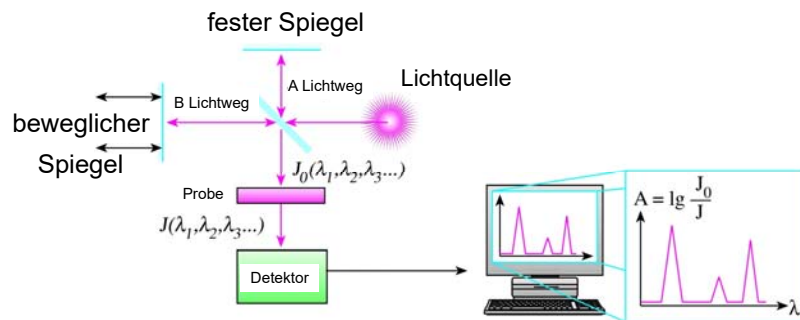


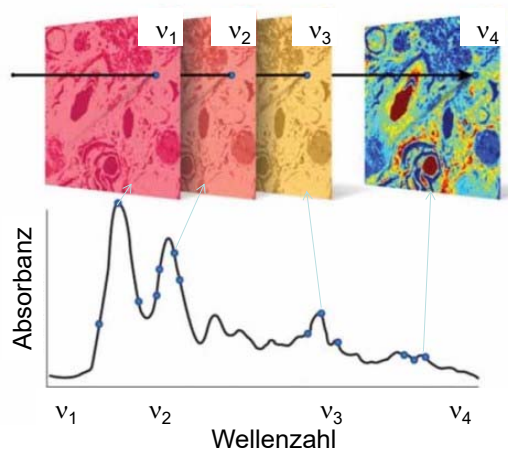
Abb .6.18

## Spezielle IR Methoden IR Mikroskopie

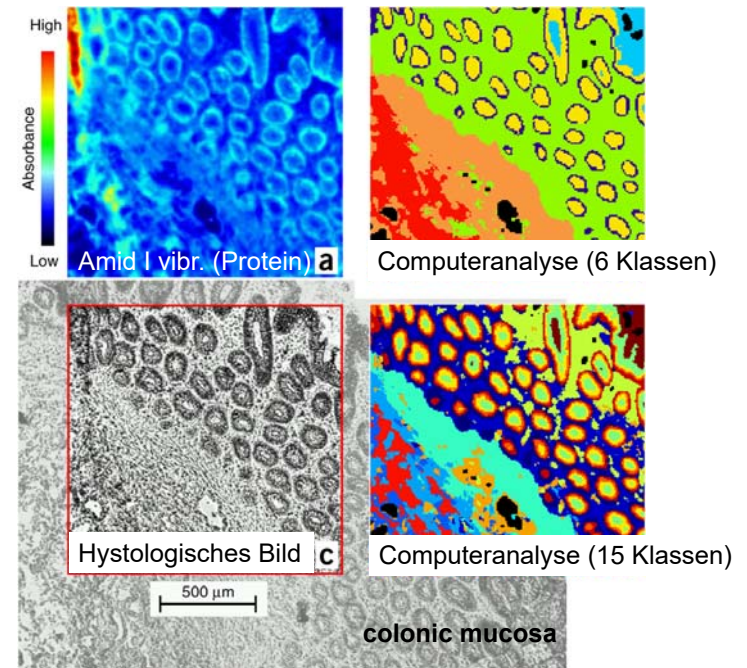




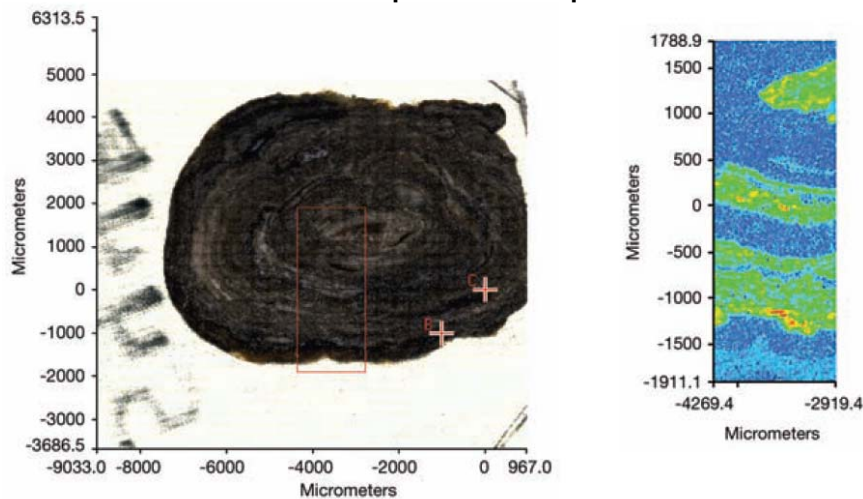
## Infrarotmikroskopie



33



## Klassifizierung der Nierensteine mit Hilfe der Infrarotspektroskopie



35

## Spektrale Abbildung: Räumliche Verteilung der Komponenten

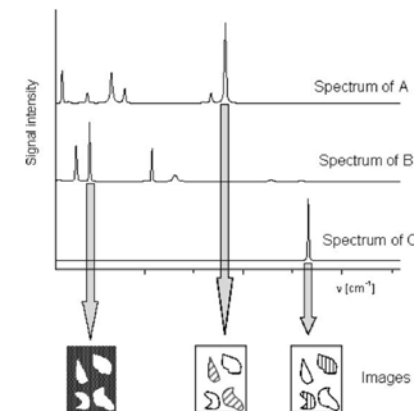
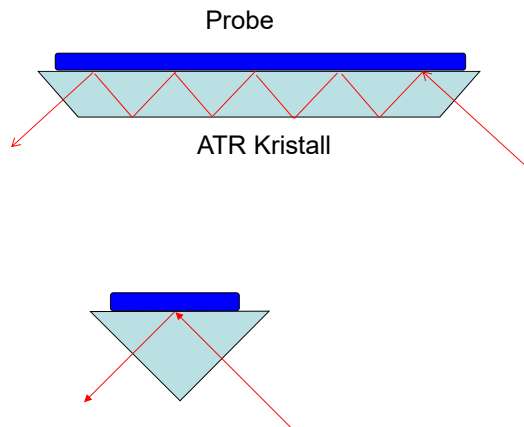
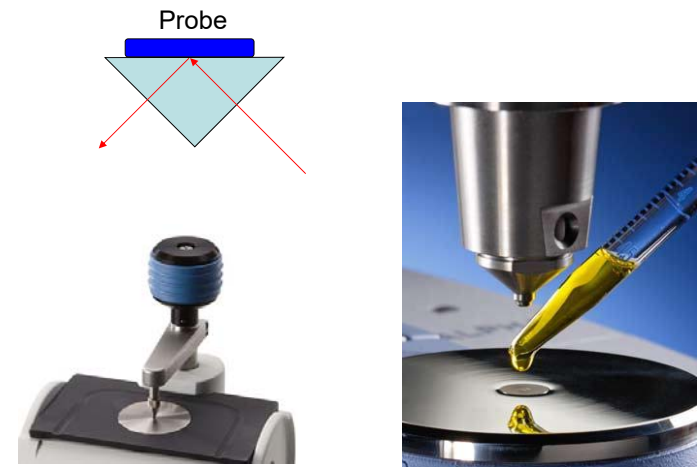


Fig. 6. The principle of vibrational spectroscopic imaging.

## ATR Technik (Abgeschwächte Totalreflexion)



## ATR Technik Vorbereitung der Probe ist einfach



## Lichtstreuung

Rayleigh

$$\lambda_{\text{gestreut}} = \lambda_{\text{beleuchtung}}$$

Raman

$$\lambda_{\text{gestreut}} \neq \lambda_{\text{beleuchtung}}$$



Raman-Streuung:

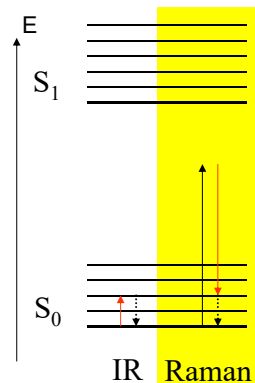
$$\lambda_{\text{gestreut}} \neq \lambda_{\text{beleuchtung}} \\ \Rightarrow f_{\text{gestreut}} \neq f_{\text{beleuchtung}}$$

$$E_{\text{gestreut}} \neq E_{\text{beleuchtung}}$$

Was passierte mit der Energie?

Molekülschwingungen (s. IR)

Sehr schwach

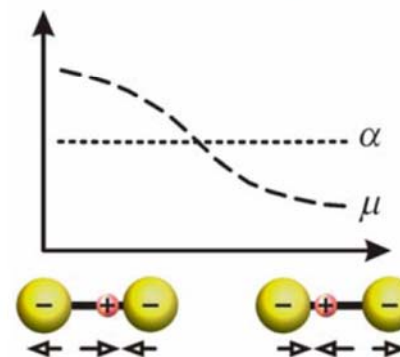


## IR und Raman

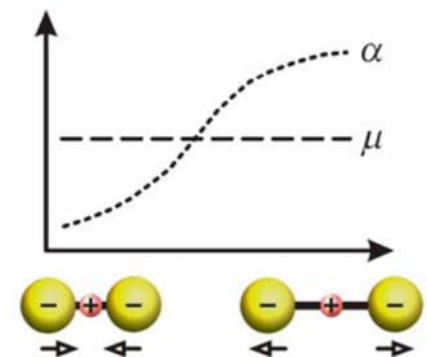
• Dipolmoment ( $\mu$ )

• Polarisierbarkeit ( $\alpha$ )

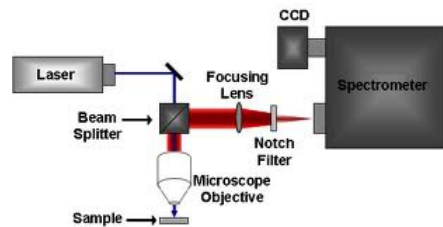
antisymmetrische Valenzschwingung



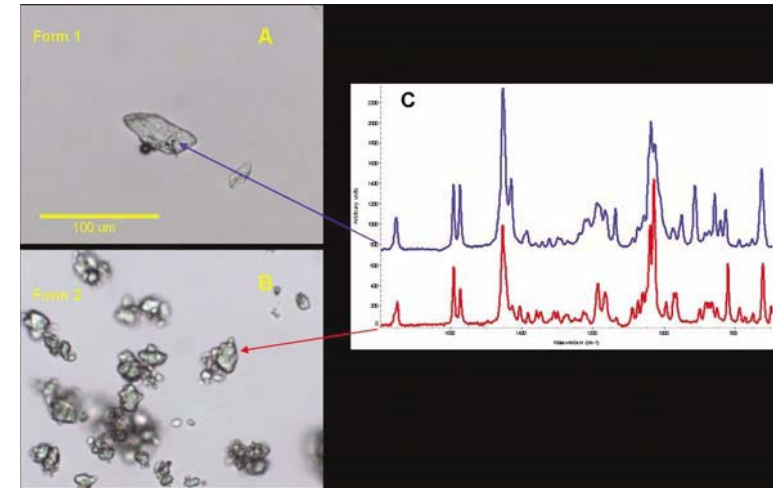
symmetrische Valenzschwingung



# Raman-Spektroskop



# Pharmazeutische Anwendung



# Tragbares Raman Spektrometer für Stoffidentifizierung



Ende