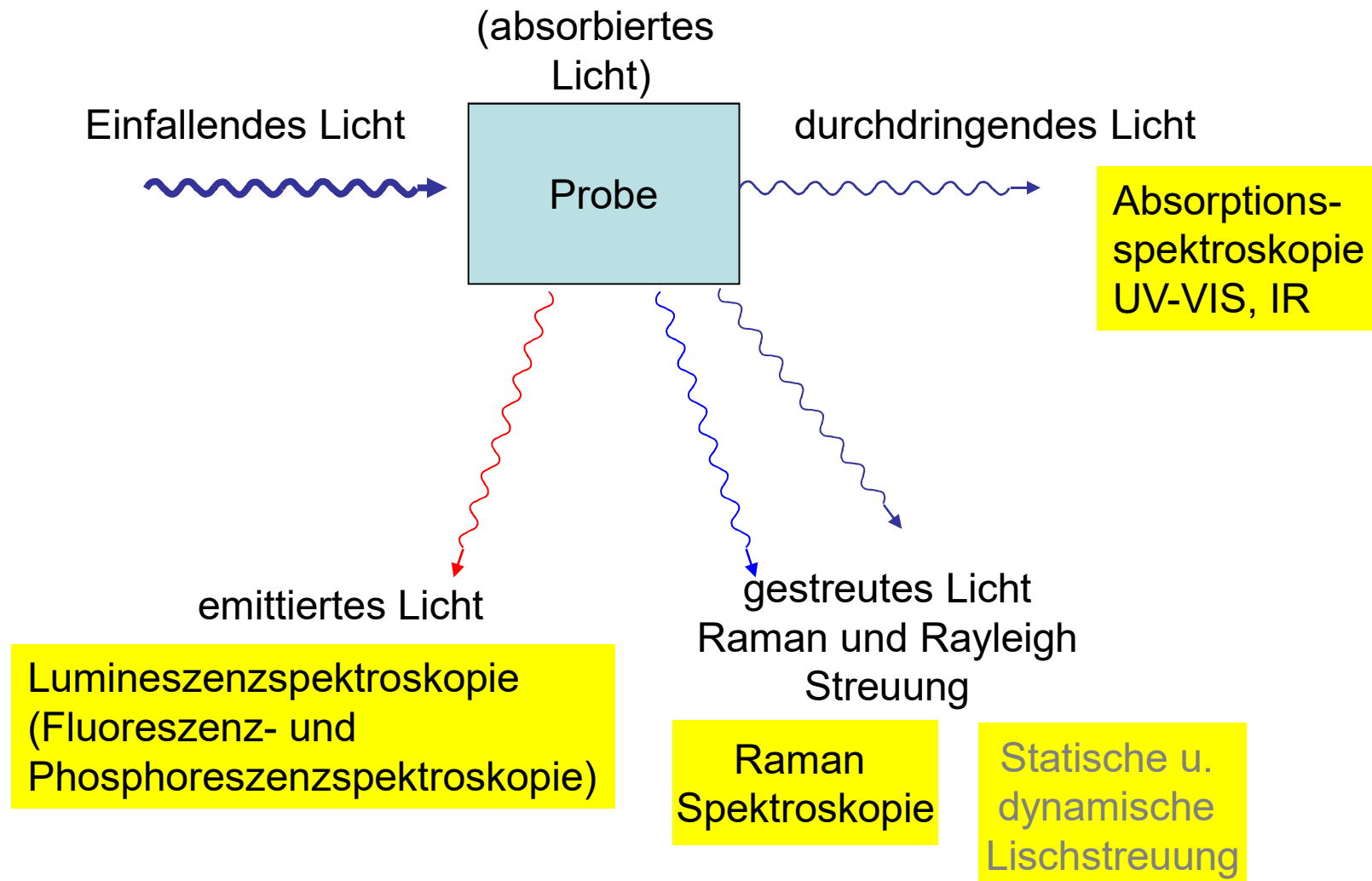


Methoden der Strukturanalyse: Optische Vibrationsspektroskopie

László Smeller

16.05.2023

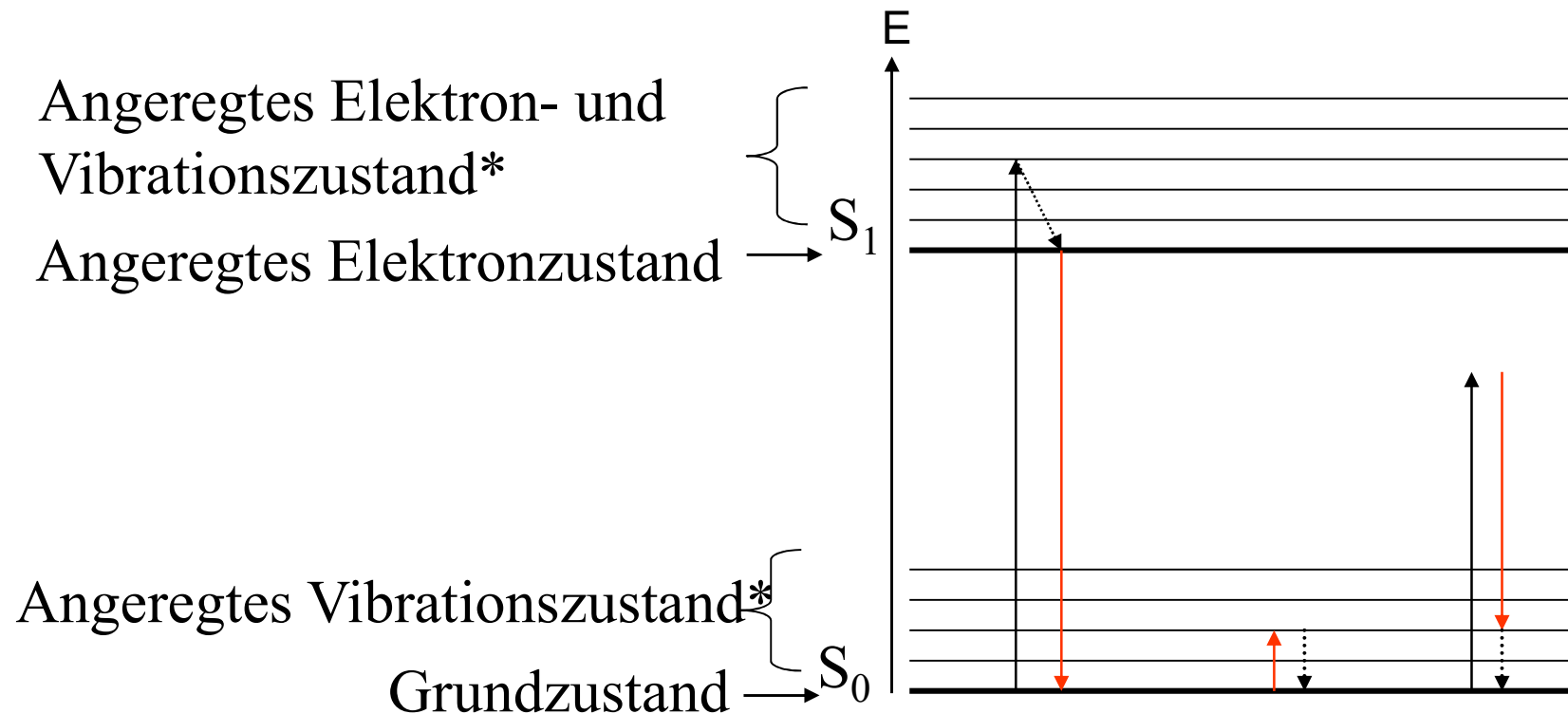


Absorption und Emissionsspektroskopie

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

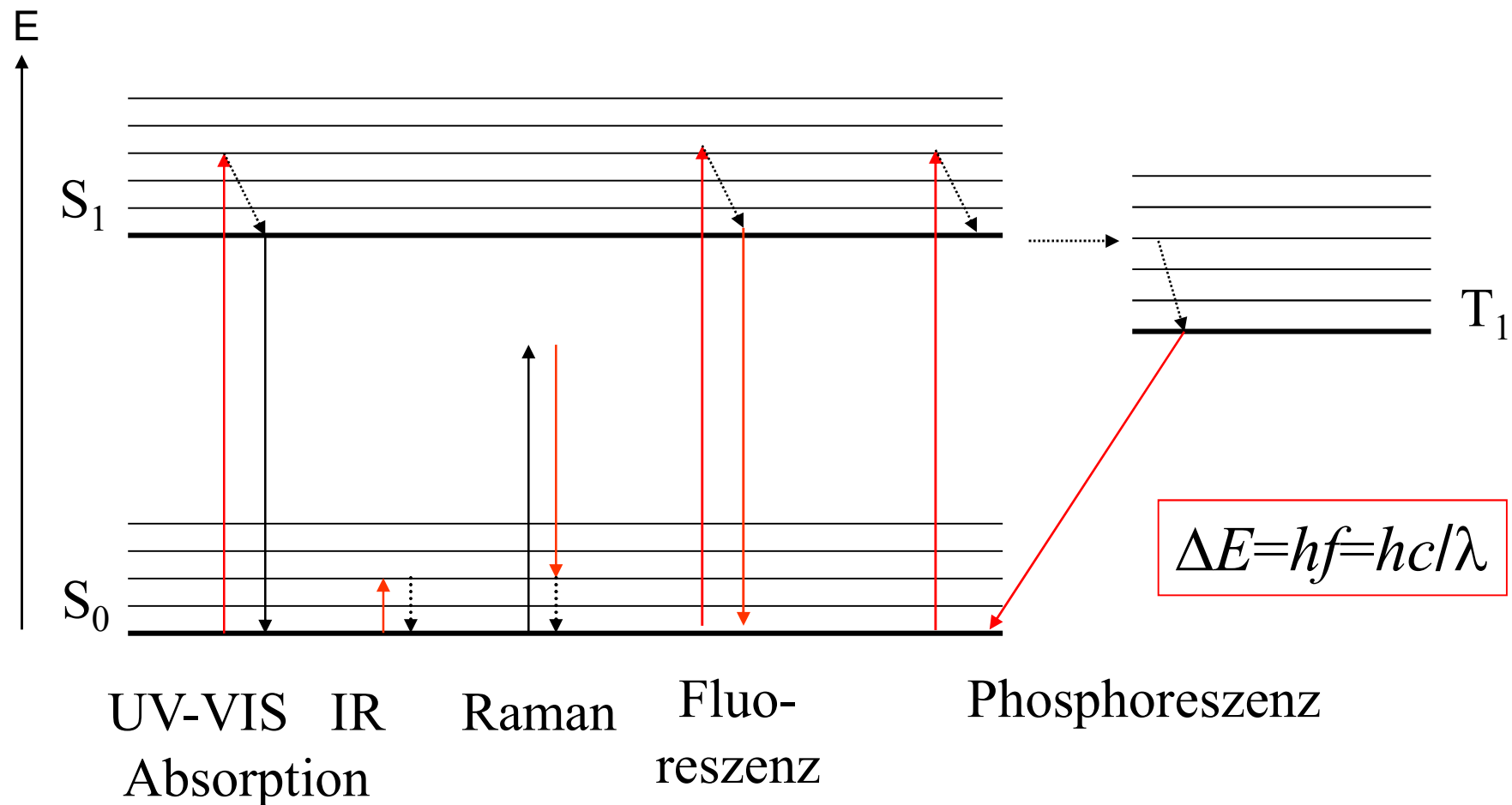
Was passiert in einem Atom oder Molekül, bei der Absorption eines Lichtquants?

Energieübergänge: Jablonski diagram



*nur bei Molekülen!

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



Absorptionsspektroskopie

Zur Erinnerung:

- Absorptionsgesetz: $J=J_0 \cdot e^{-\mu x}$ wo: $\mu(\text{Stoff}, c, \lambda)$

- Lambert-Beer Gesetz:

$$A = \lg \frac{J_0}{J} = \varepsilon(\lambda) c x$$

- Spektrum: $A(\lambda)$
- Messung mit einem Spektrophotometer
(Aufbau: siehe Praktikum)
Referenzlösung (J_0)
- Information: - Identifizierung,
- Konzentrationsbestimmung.

Infrarotspektroskopie

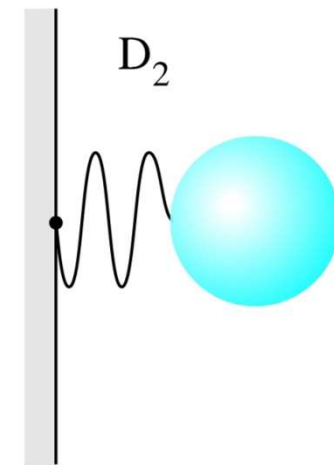
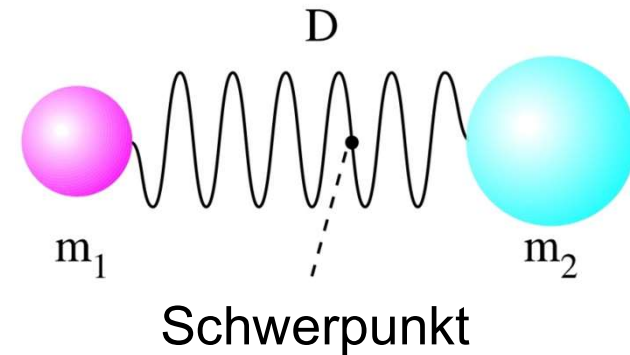
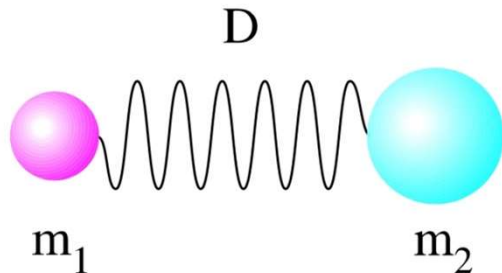
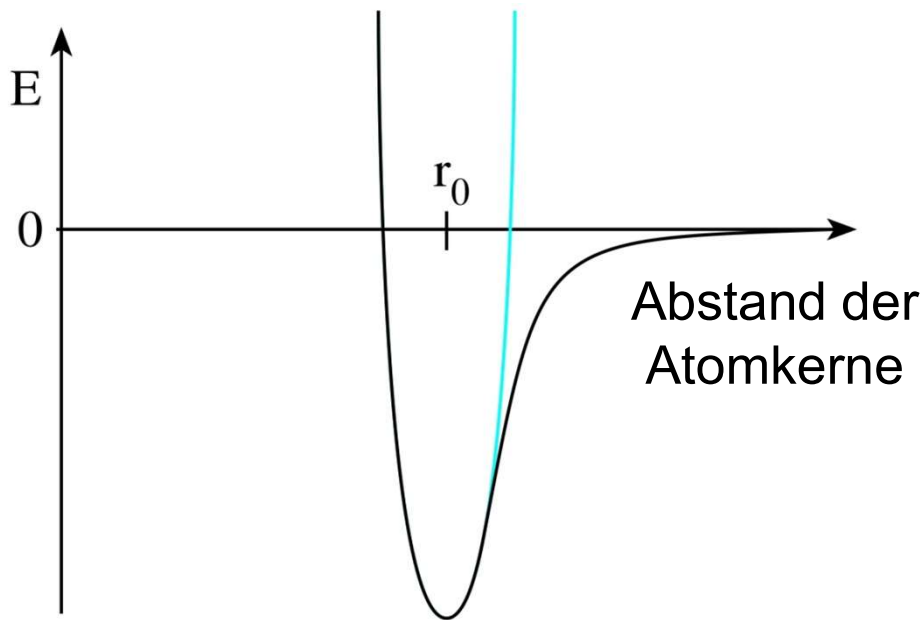
- Infrarotes Licht: $\lambda=800 \text{ nm} - 1 \text{ mm}$
Mittleres Infrarot: $2,5\text{-}50 \text{ }\mu\text{m}$
- Absorptionsspektroskopie
- Das absorbierte Licht induziert Molekülschwingungen
- Das Spektrum ist besonders empfindlich für die Molekülstruktur
- spezielle Detektierungstechnik: Fourier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

Molekülschwingungen

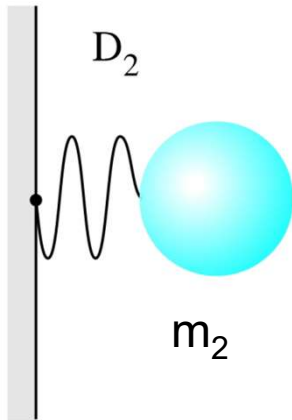
Die Bewegungen von Elektronen und von Atomkerne können getrennt behandelt werden. (Born-Oppenheimer Annäherung.)

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

Molekülschwingungen: Einfachstes Beispiel: Zweiatomiges Molekül

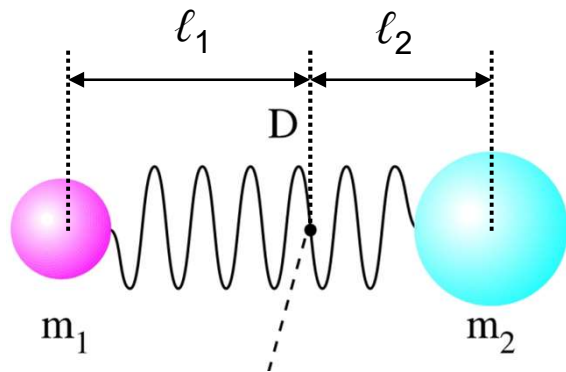


Aus der früheren Physikstudien:



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

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



Schwerpunkt

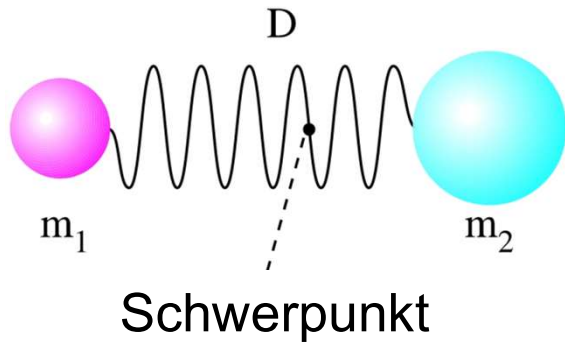
$$F = D\Delta\ell$$

$$\frac{D_2}{D} = \frac{F/D}{F/D_2} =$$

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

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

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 ν . 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: $\nu = 2143 \text{ cm}^{-1}$

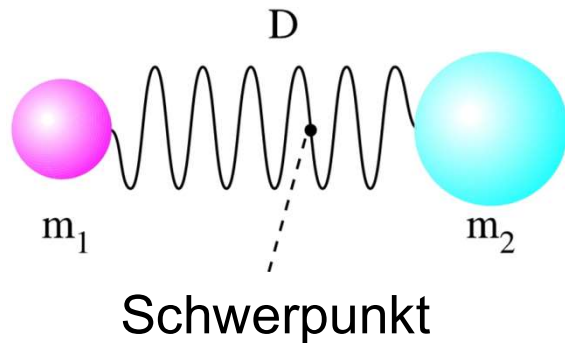
$$\left. \begin{array}{l} \Rightarrow \lambda = 4,67 \mu\text{m} \Rightarrow f = 6,43 \cdot 10^{13} \text{ Hz} \\ m_{\text{C}} = 2 \cdot 10^{-26} \text{ kg}, \quad m_{\text{O}} = 2,7 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \end{array} \right\} \Rightarrow D = 1875 \text{ N/m}$$

D kann man berechnen, wenn ν ist bekannt,

ν kann man berechnen, wenn D ist bekannt

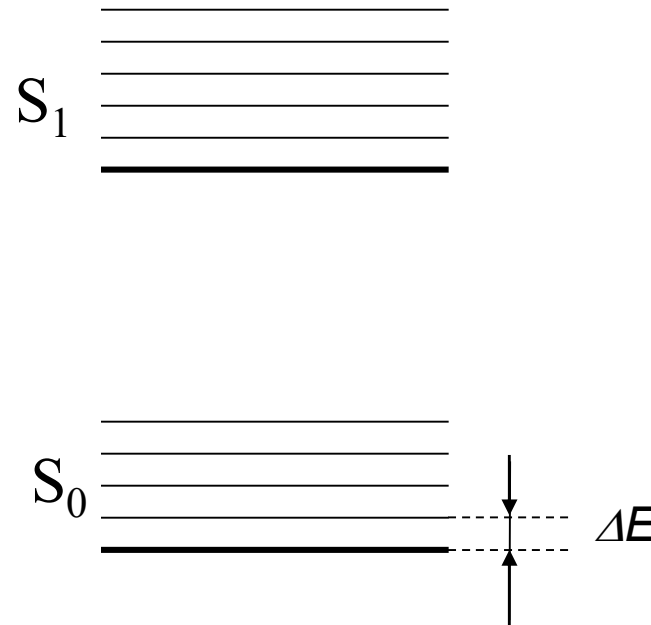
Zusammenhang zwischen den Schwingungen der klassischen Physik und den Energieniveaus der Quantenmechanik

- 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 (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 => D₂O: 2600 cm^{-1}

Bindungsstärke:

C-N: 1100 cm^{-1} ,

C=N: 1660 cm^{-1} ,

C \equiv N: 2220 cm^{-1} .

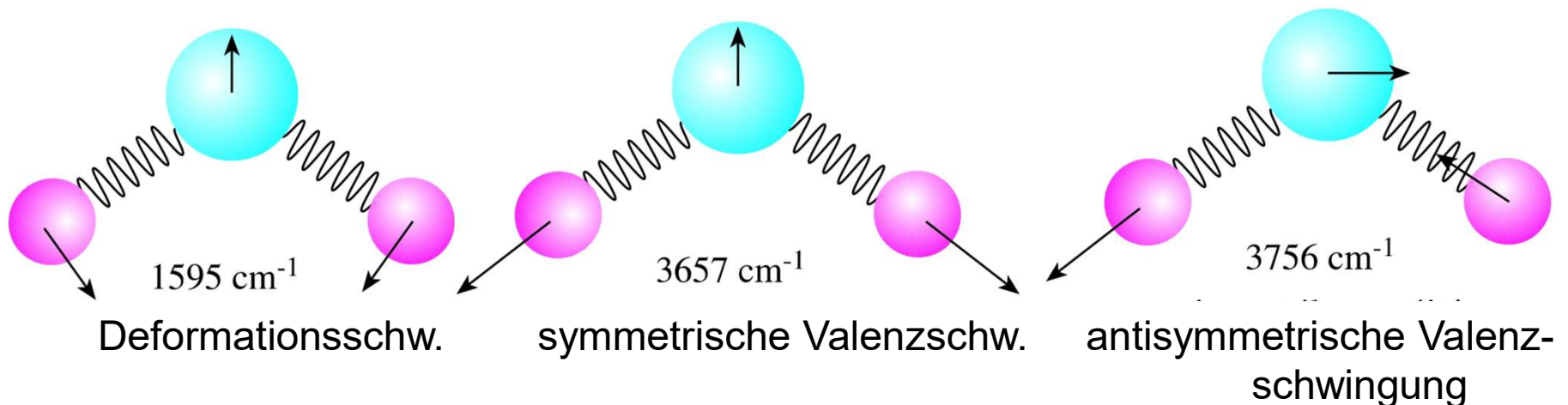
Schwingungen der vielatomigen Molekülen

Molekül mit N Atome:

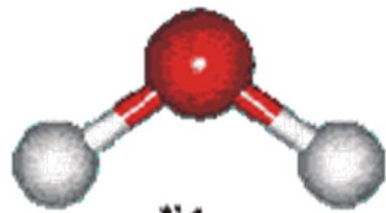
- $3N$ Freiheitsgrad, woraus 3 die translation
3 die Rotation des Moleküles
- $3N-6$ Schwingungsfreiheitsgrad
(bei linearen Molekülen nur $3N-5$)
- Normalschwingungen

Normalschwingungen

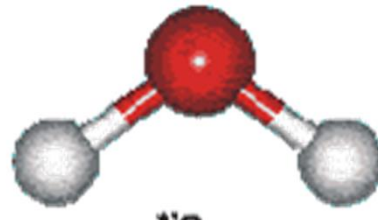
- Alle Atome schwingen mit derselben Frequenz aber mit unterschiedlichen Amplitude und Richtung.
- zB. Wasser:



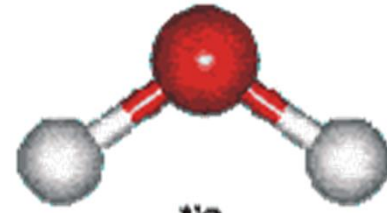
Die Normalschwingungen des Wassers



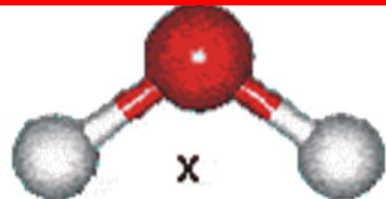
ν_1
symmetric stretch



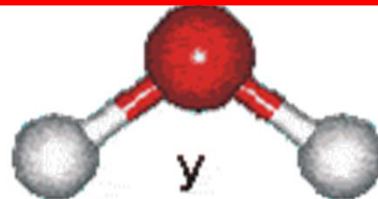
ν_3
asymmetric stretch



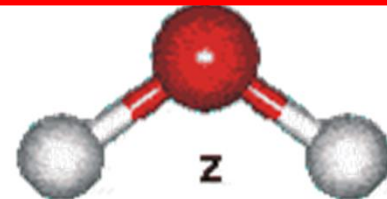
ν_2
bend



x



y

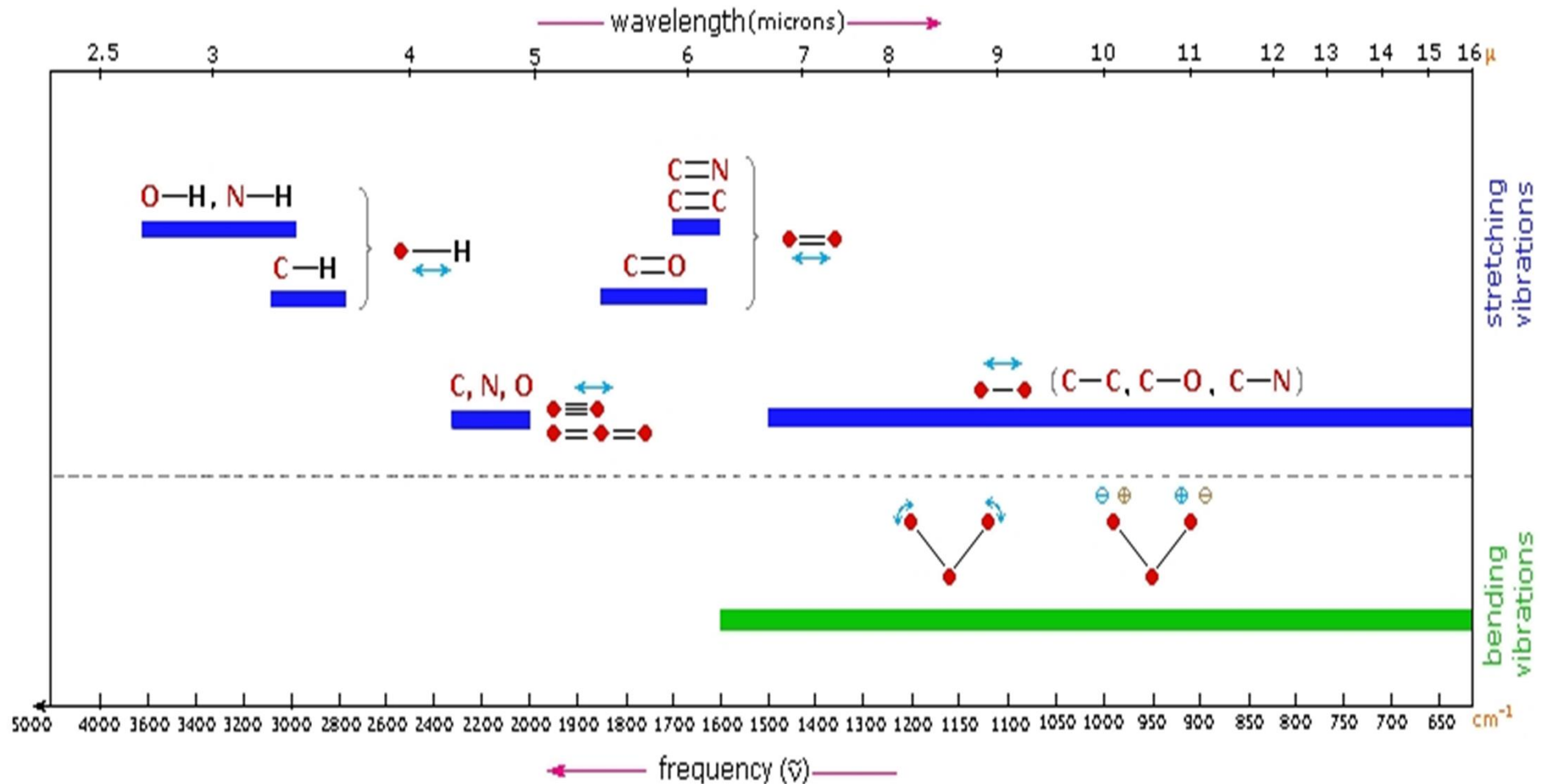


z

librations

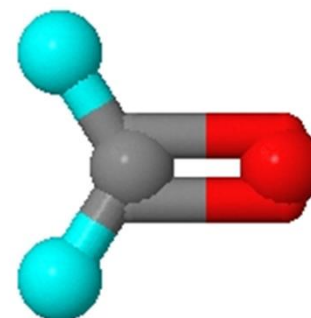
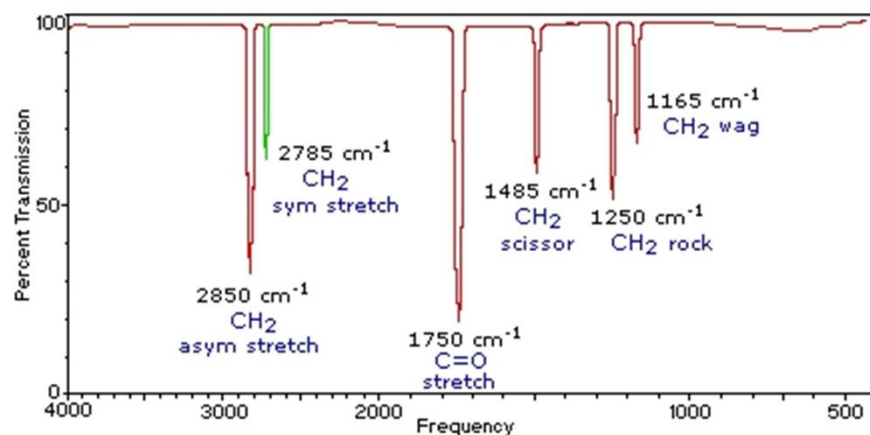
Diese sind Rotationen, keine Vibrationen!

Einige typische Schwingungsfrequenzen



Beispiel: Formaldehyd

Gas Phase Infrared Spectrum of Formaldehyde, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$



- ☐ View CH_2 Asymmetric Stretch
- ☐ View CH_2 Symmetric Stretch
- ☐ View $\text{C}=\text{O}$ Stretch
- ☐ View CH_2 Scissoring
- ☐ View CH_2 Rocking
- ☒ View CH_2 Wagging

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

Einige Animationen der molekularen Vibrationen:

- Wasser:

<https://www.youtube.com/watch?v=1uE2lvVkKW0>

- CO₂:

<https://www.youtube.com/watch?v=W5gimZIFY6I>

- Ammoniak:

<https://www.youtube.com/watch?v=aSiJ2bt1jwQ>

- Ethanol:

<https://www.youtube.com/watch?v=O5dulWd-OnQ>

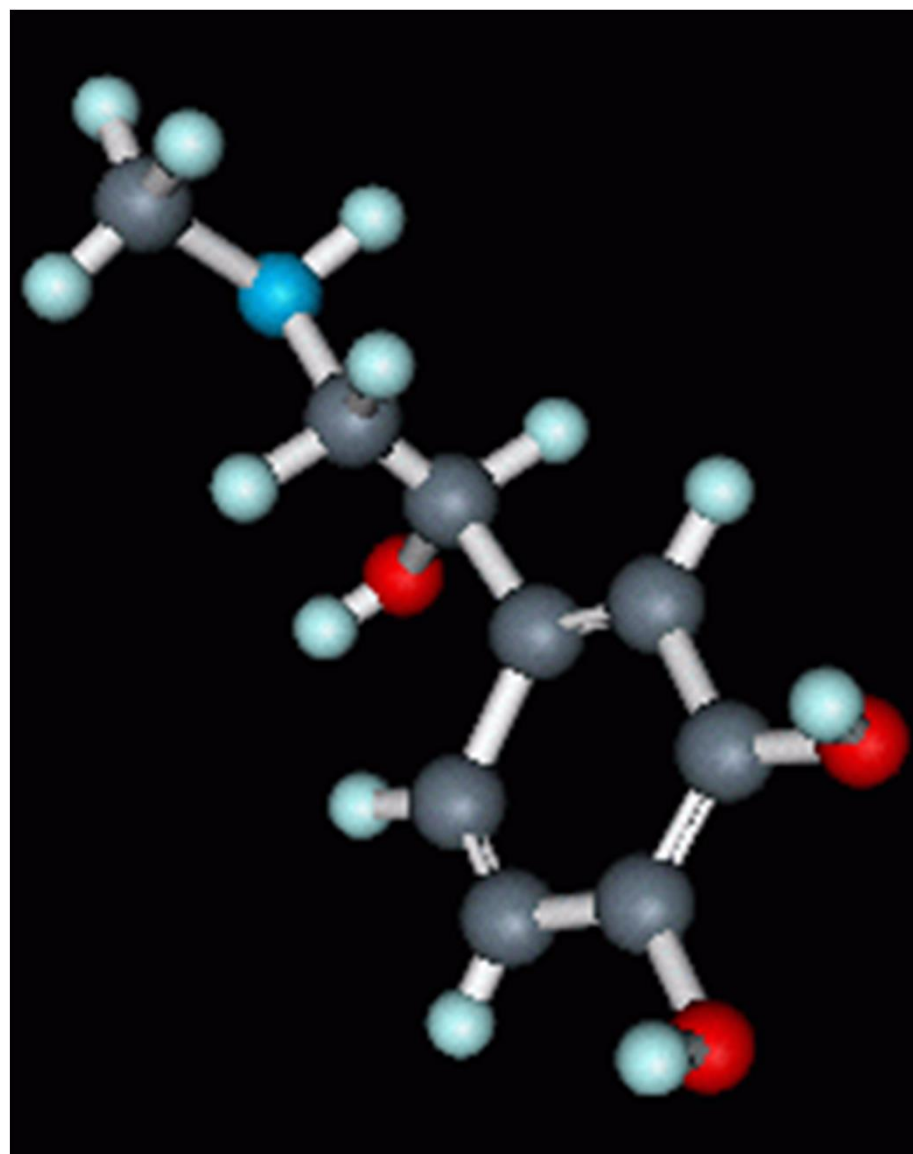
- Benzol:

<https://www.youtube.com/watch?v=NA9etutSt7A>

- ...

Flavin



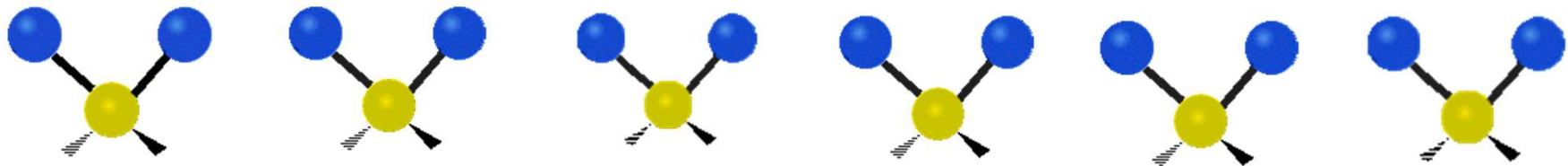
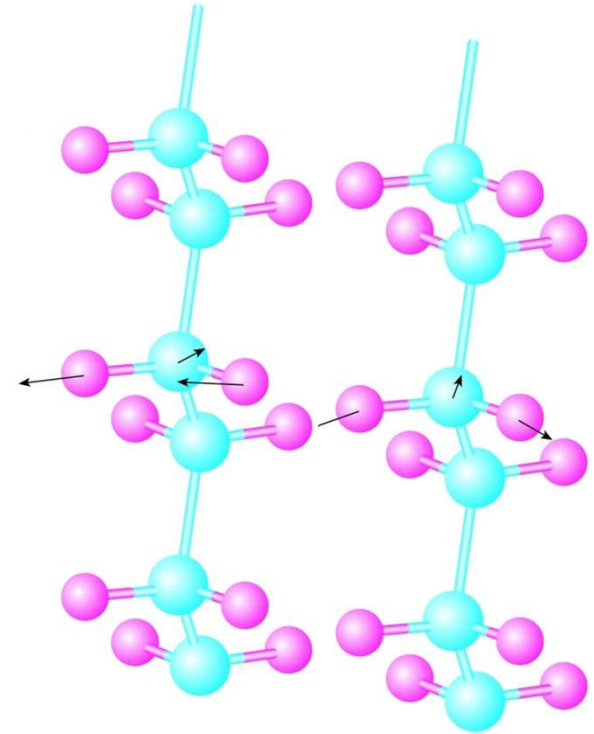


Schwingungen der Makromoleküle

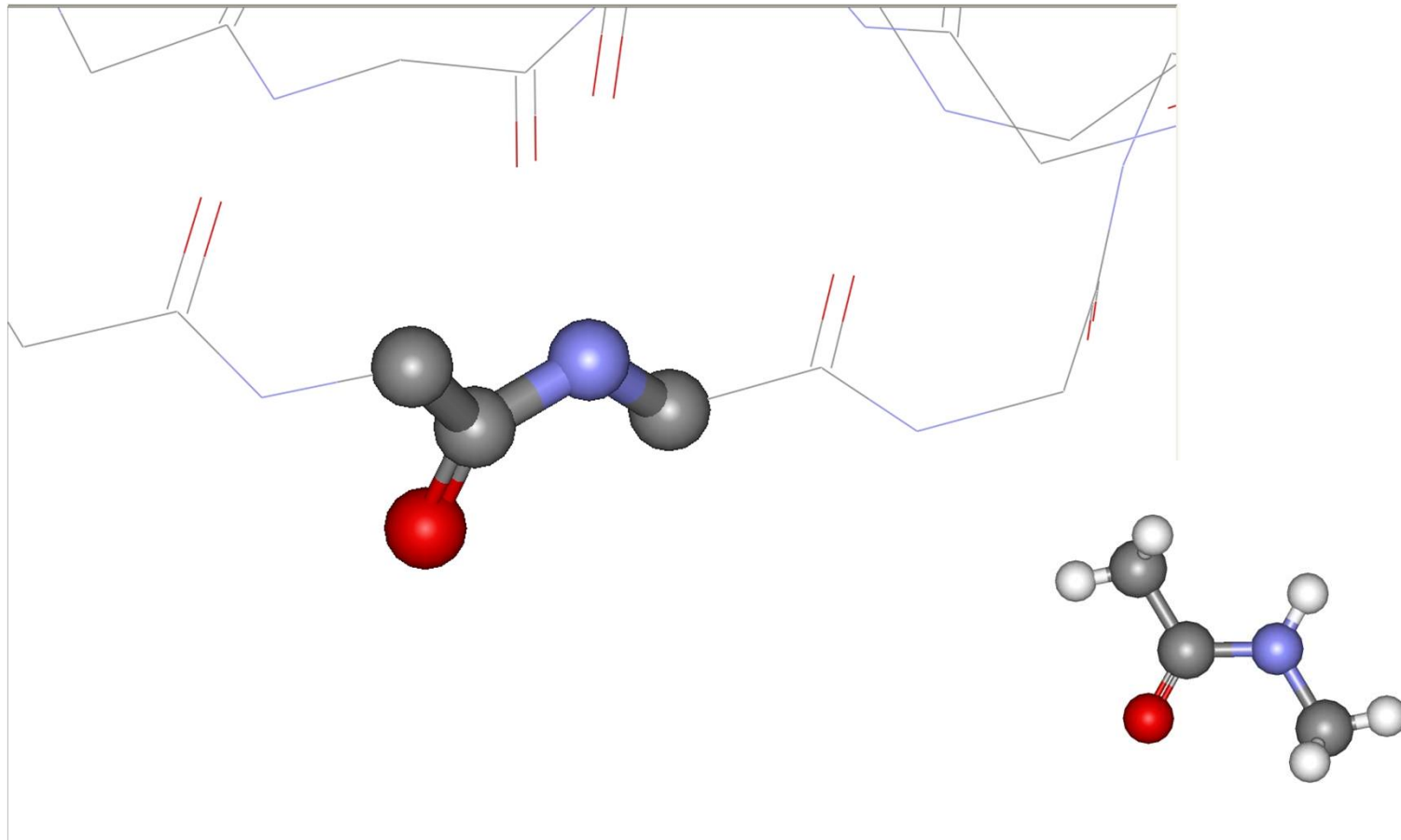
Globale Schwingungen
(sind zu kompliziert!)

Lokalisierte Schwingungen:

z.B.: Schwingungen der CH_2
Gruppen in Lipidmoleküle



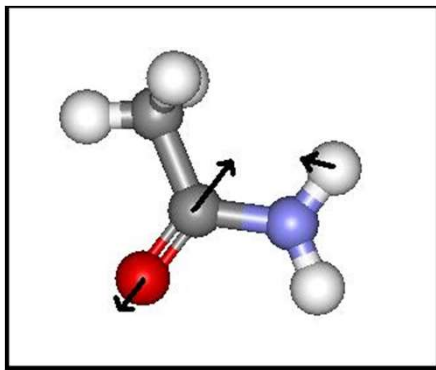
Infrarotspektroskopie der Proteinen



Schwingungen der Proteinen

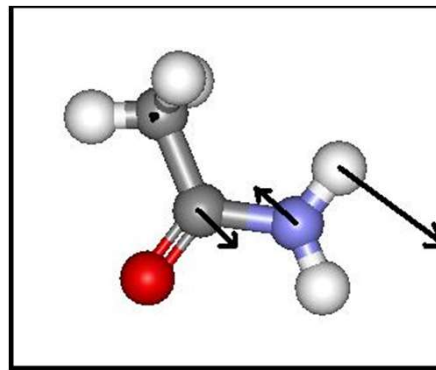
Amidschwingungen

Konformationsempfindliche Schwingungen



Amid I

Sekundäre

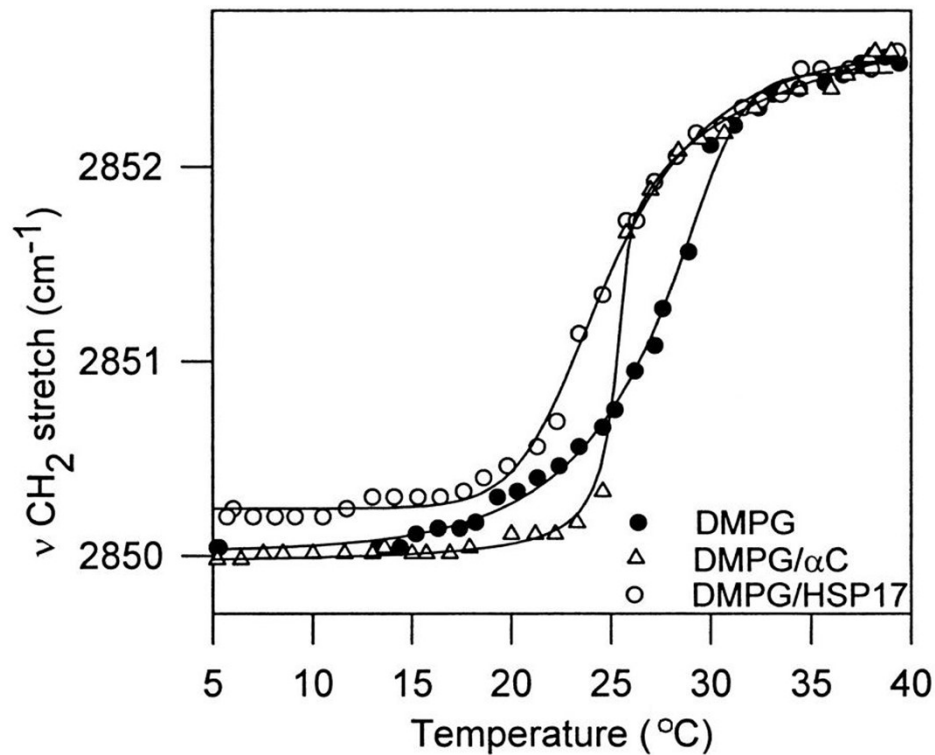


Amid II

Tertiäre struktur

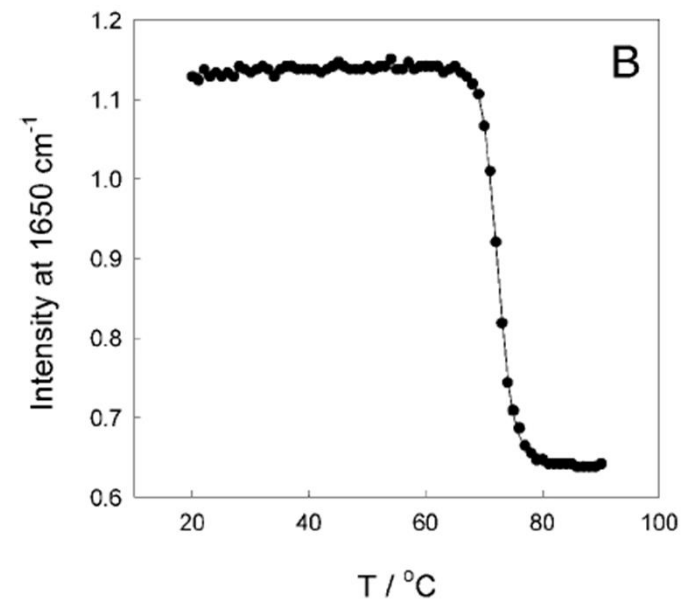
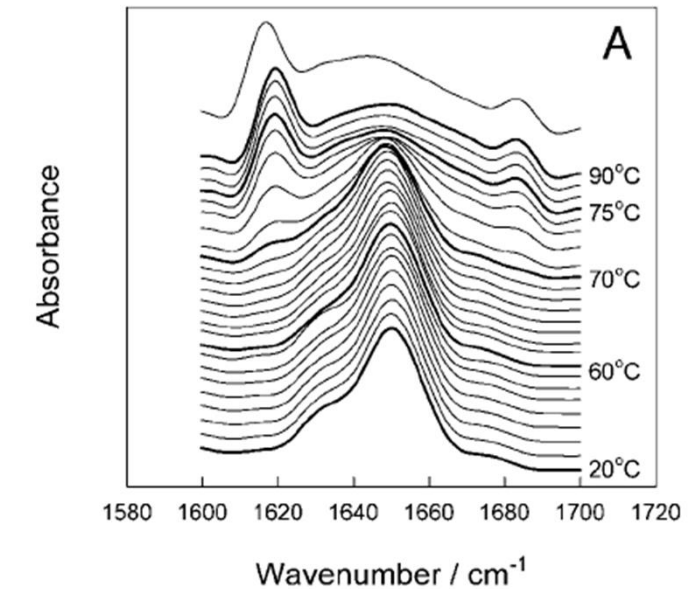
Beispiele für Anwendungen:

Phasenübergang in Lipid-Doppelschicht



Tsvetkova és mtsai PNAS 2002 | vol. 99 | no. 21 | 13504-13509

Eiweissdenaturation



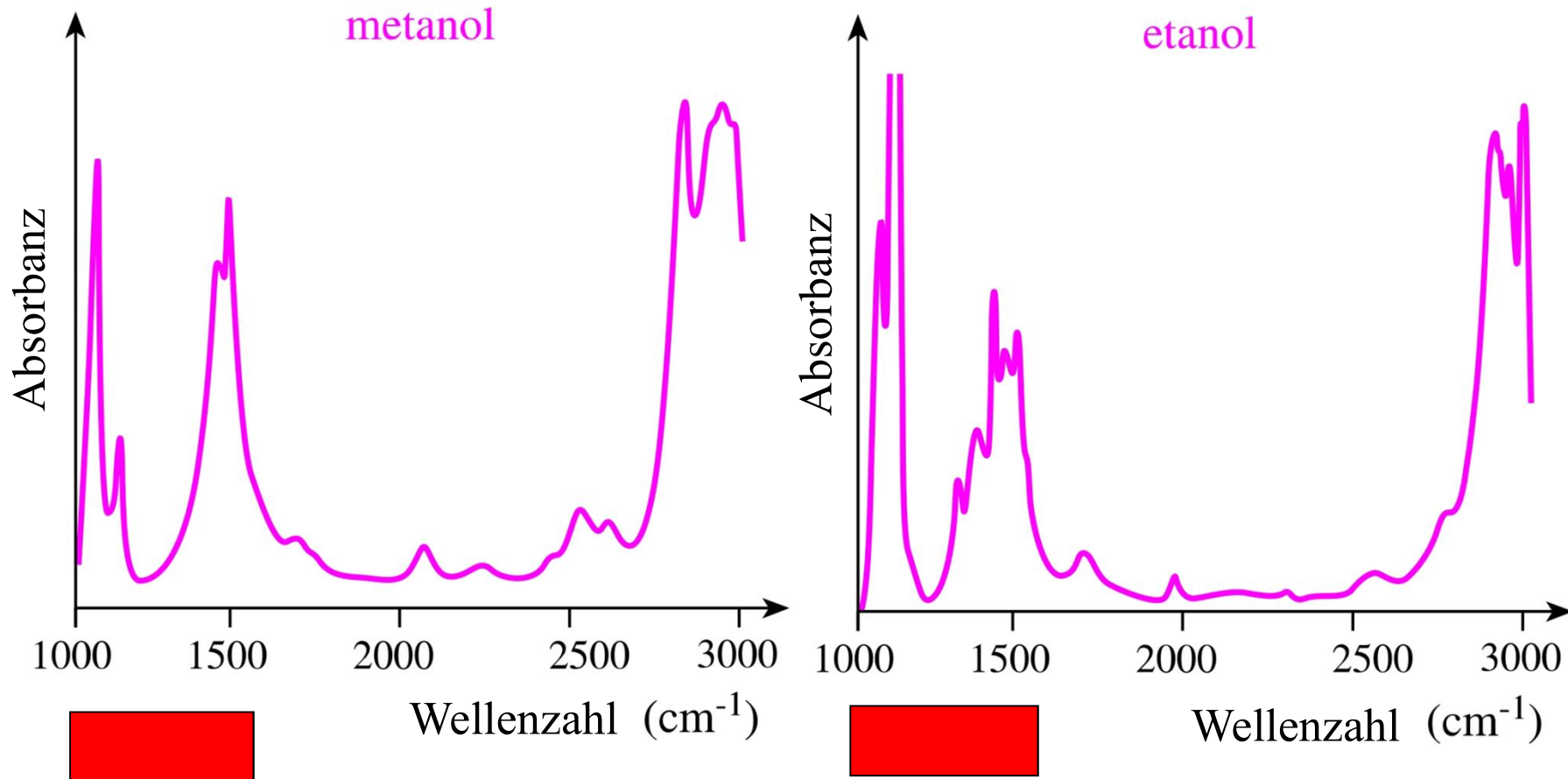
Meersman et. al. Biophys J.

Pharmazeutische Anwendungen

- Beim Synthese: Kontrolle der Synthese:
Identifizierung der Zwischen- und Endprodukte
- Beweisung des Molekülstrukturs
- Identifizierung der Metabolyten
- Kontrolle der Medizinen
(Reinheitsuntersuchung)

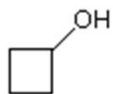
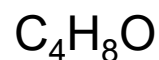
- Bemerkung: Lambert-Beersches Gesetz ist
gültig auch in IR Bereich, d.h.
Konzentrationsbestimmung ist möglich , aber es
ist nicht die Hauptanwendung.

Identifizierung der Moleküle

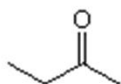


Fingerprint Region (Fingerprintgebiet)

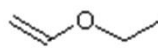
Pharmazeutische Anwendung: Identifizierung der Moleküle, Beweisung des Raumstrukturs



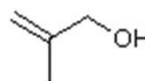
cyclobutanol



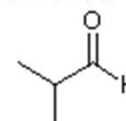
2-butanone



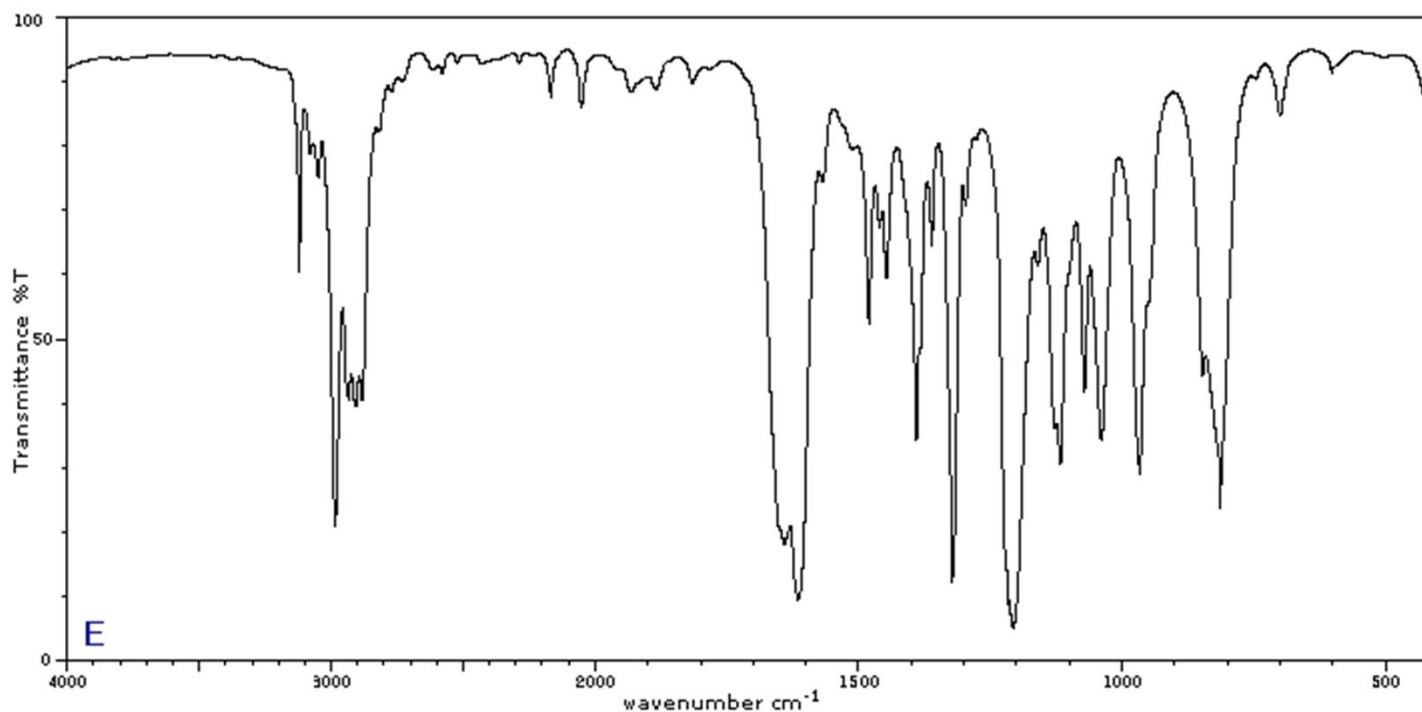
ethyl vinyl ether



2-methyl-2-propen-1-ol

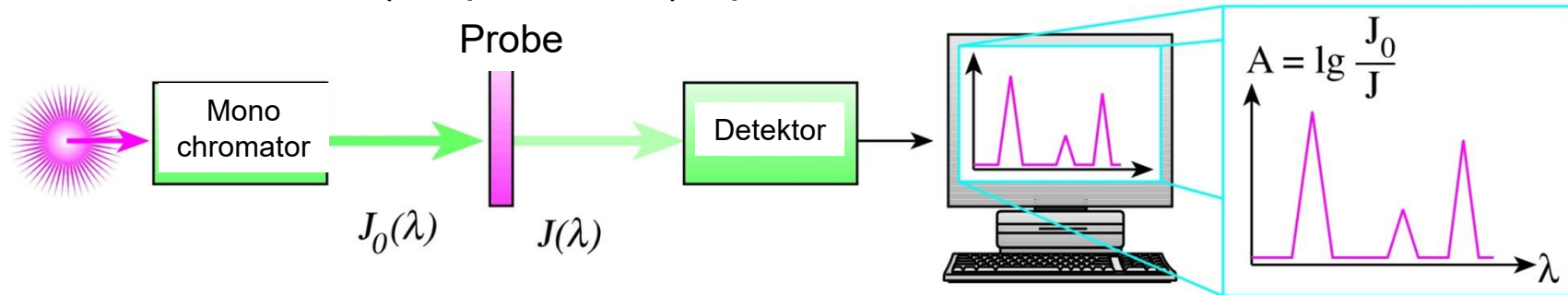


2-methylpropanal



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

Konventionelles (Dispersions-) Spektrometer



Fourier- Transform-Spektrometer

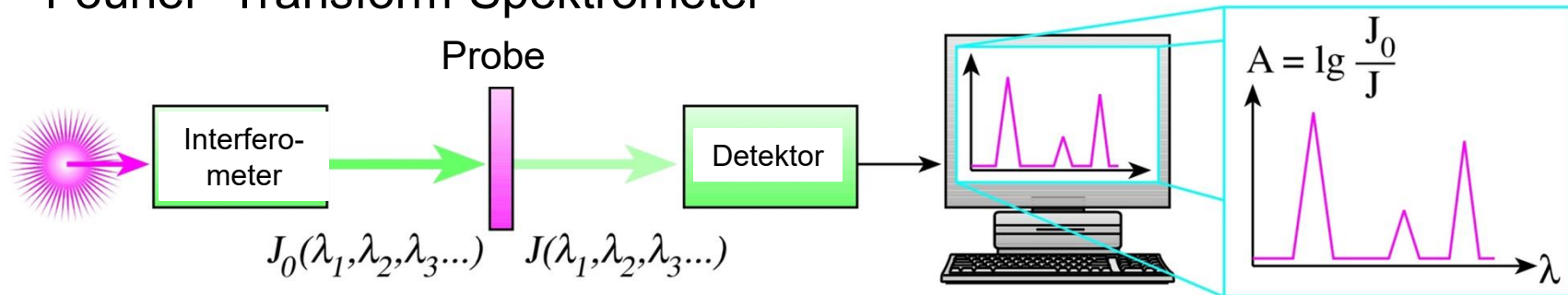


Abb. 6.17

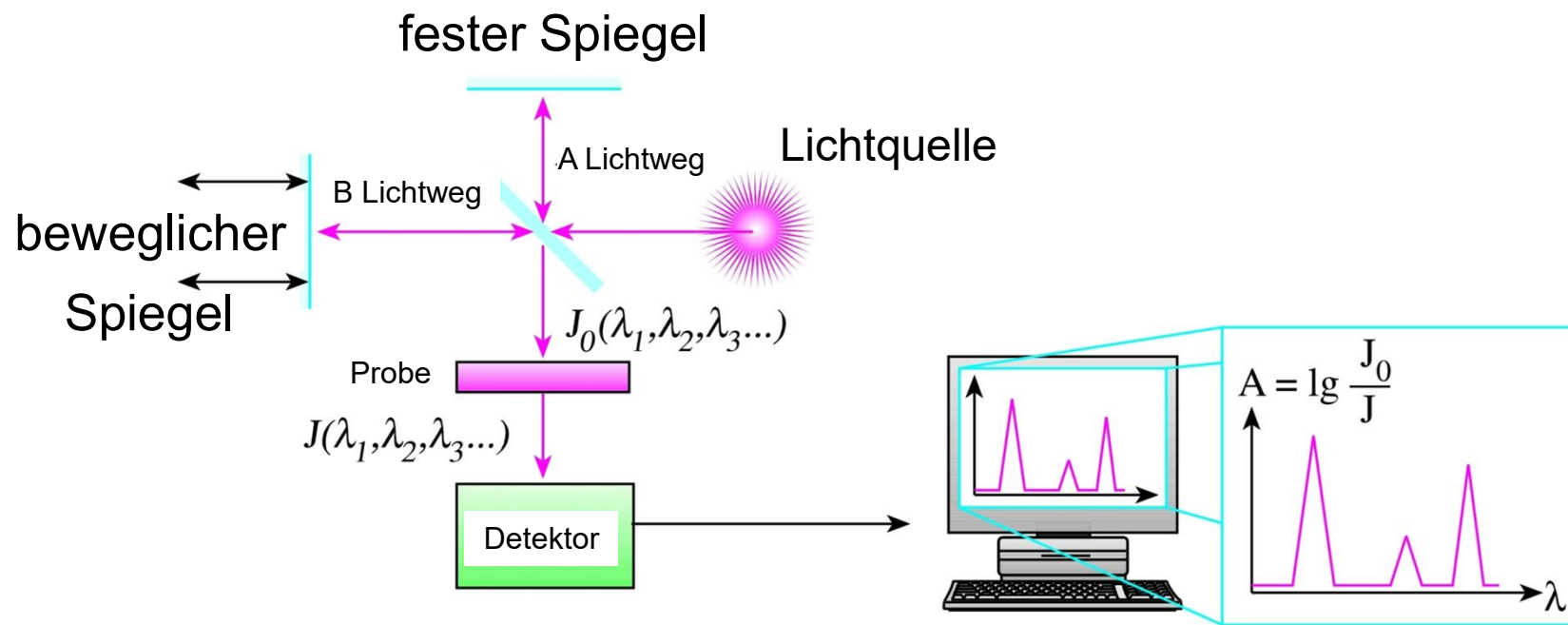


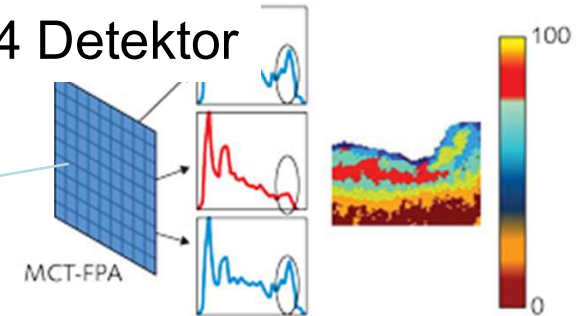
Abb .6.18

Spezielle IR Methoden

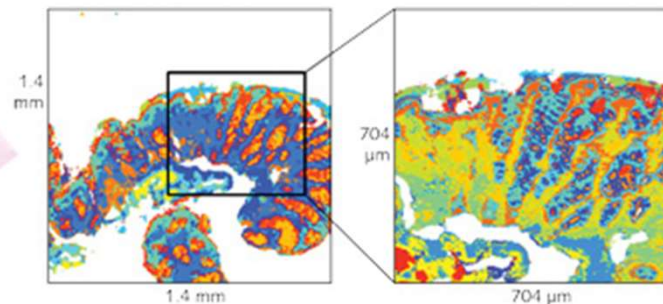
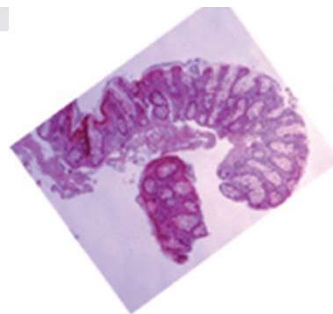
IR Mikroskopie



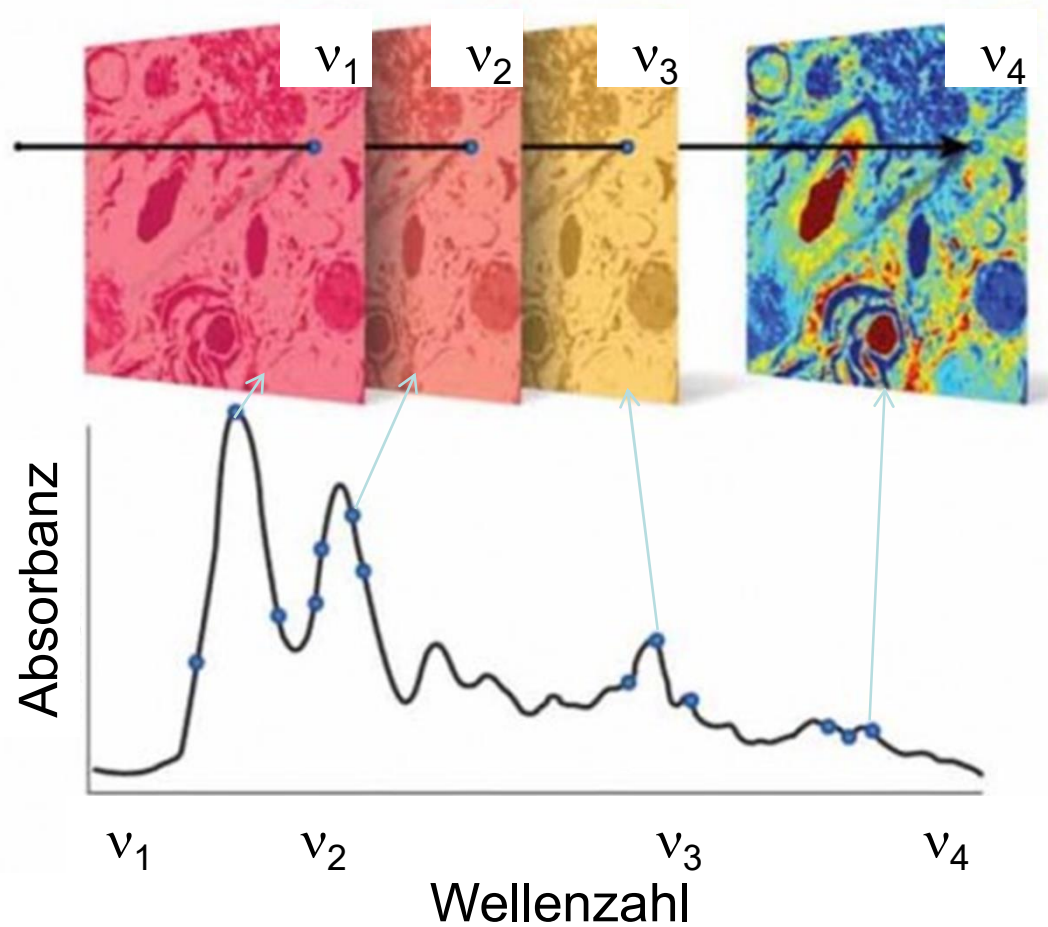
64x64 Detektor

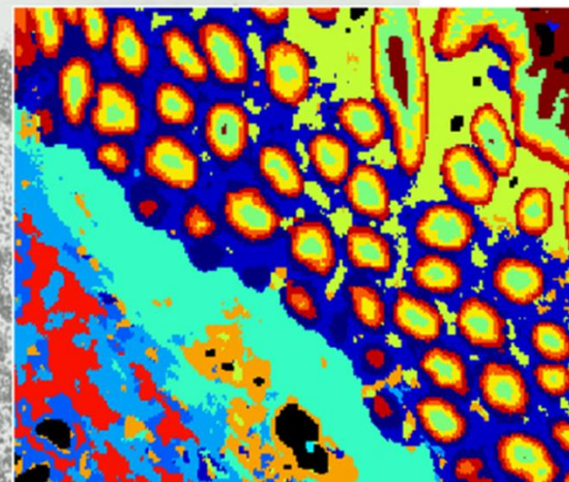
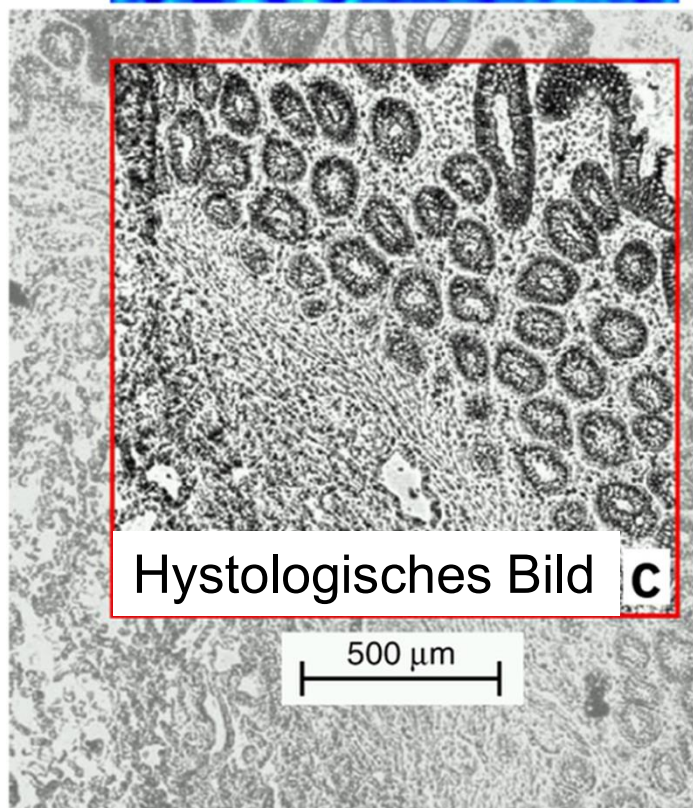
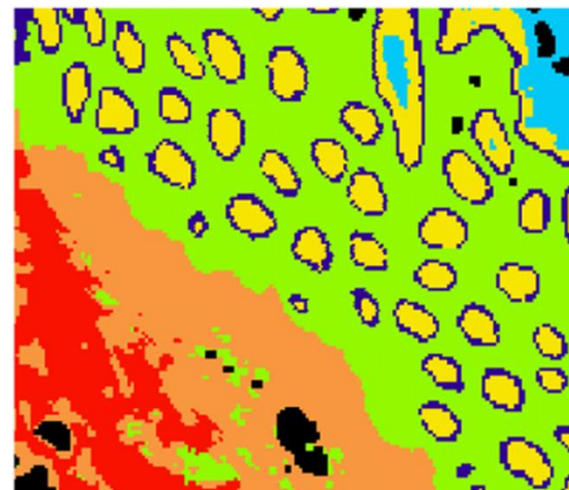
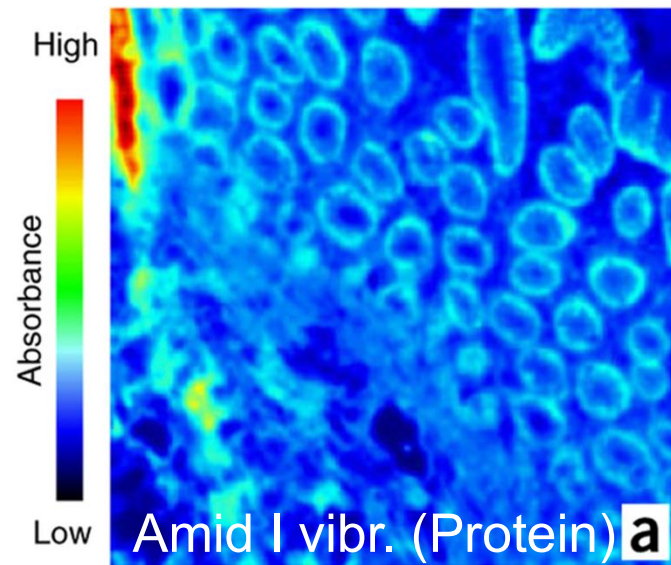


Das ganze
Spektrum wird in
alle Bildpunkte
registriert.



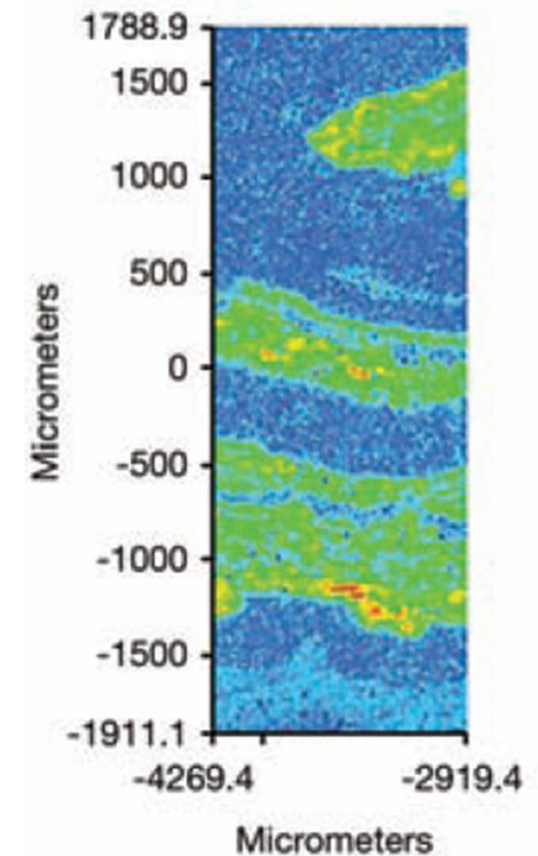
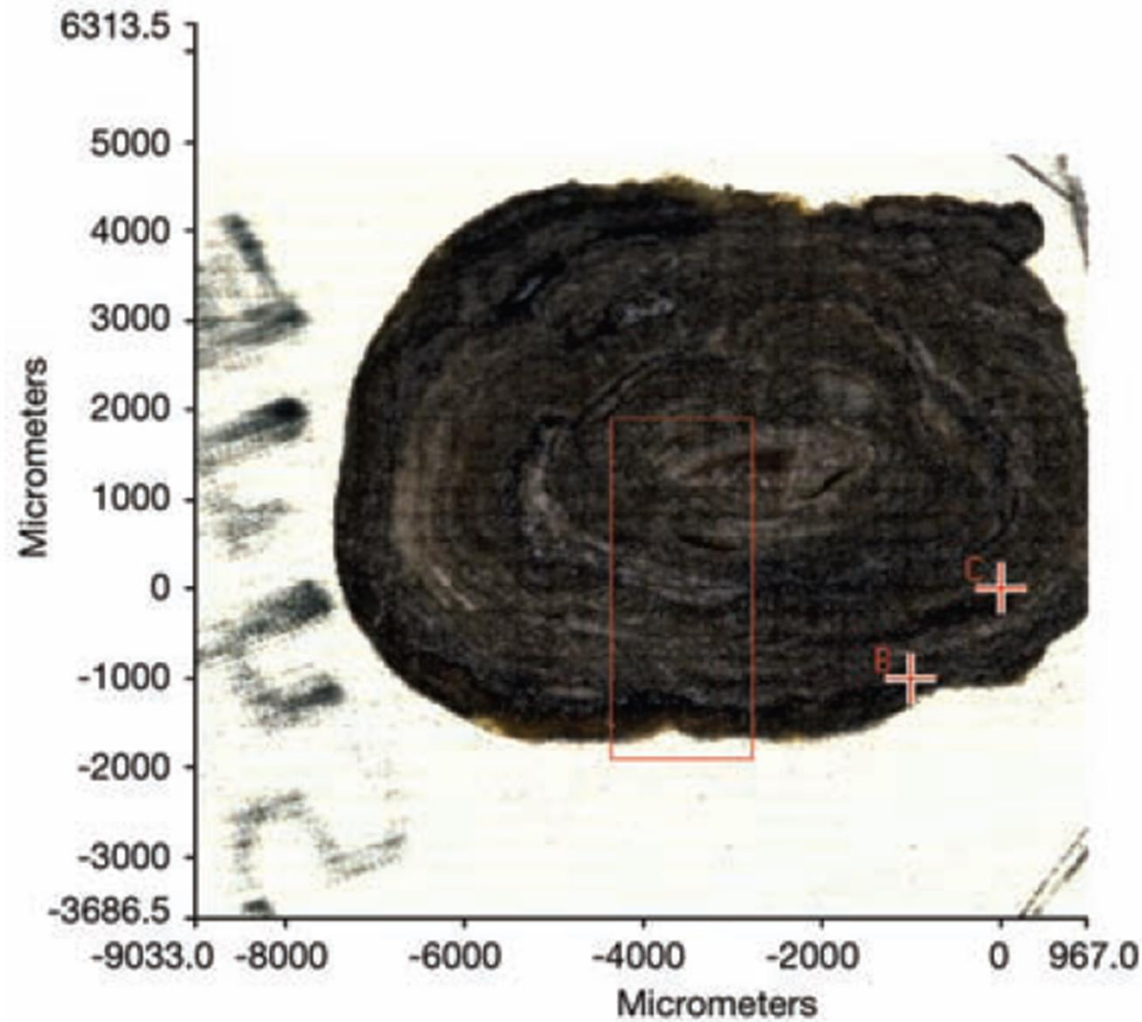
Infrarotmikroskopie





colonic mucosa

Klassifizierung der Nierensteine mit Hilfe der Infrarotspektroskopie



Spektrale Abbildung: Räumliche Verteilung der Komponenten

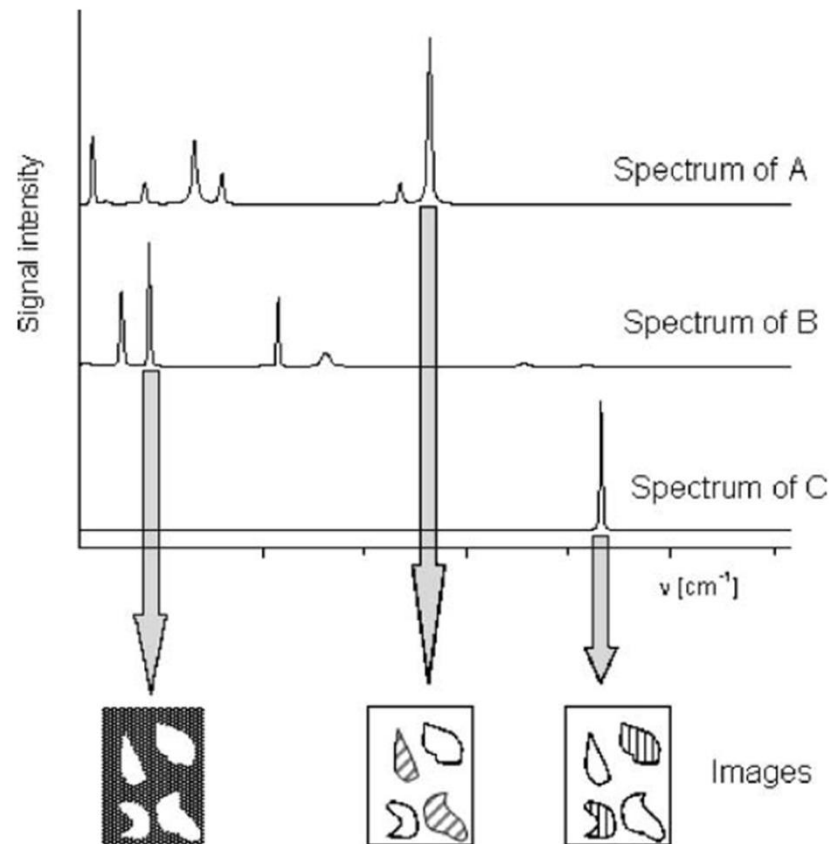
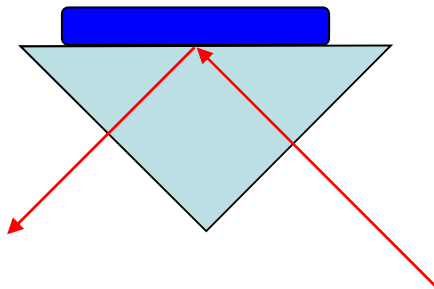
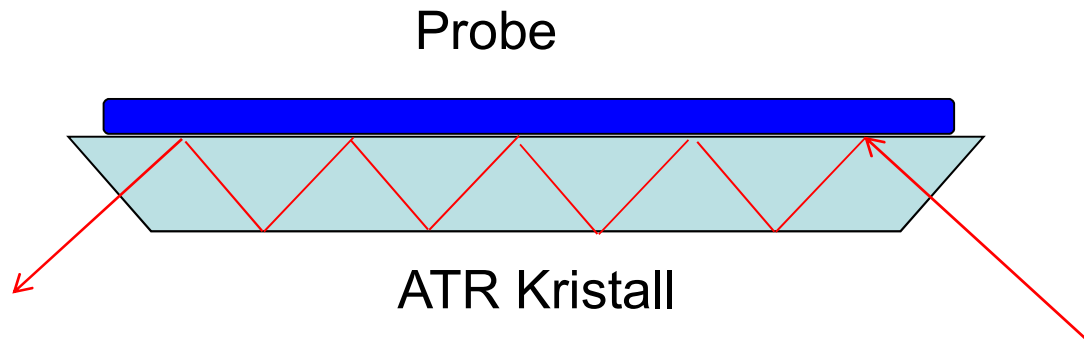


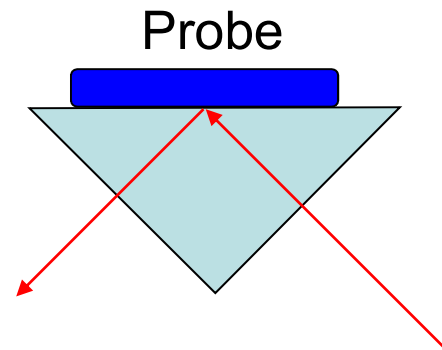
Fig. 6. The principle of vibrational spectroscopic imaging.

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:

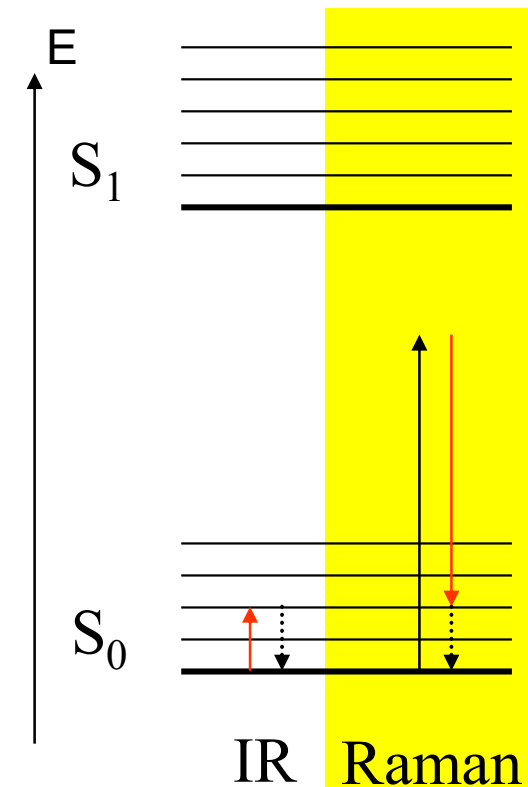
$$\lambda_{\text{gestreut}} \neq \lambda_{\text{beleuchtung}} \\ \Rightarrow f_{\text{gestreut}} \neq f_{\text{beleuchtung}}$$

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

Was passierte mit der Energie?

Molekülschwingungen (s. IR)

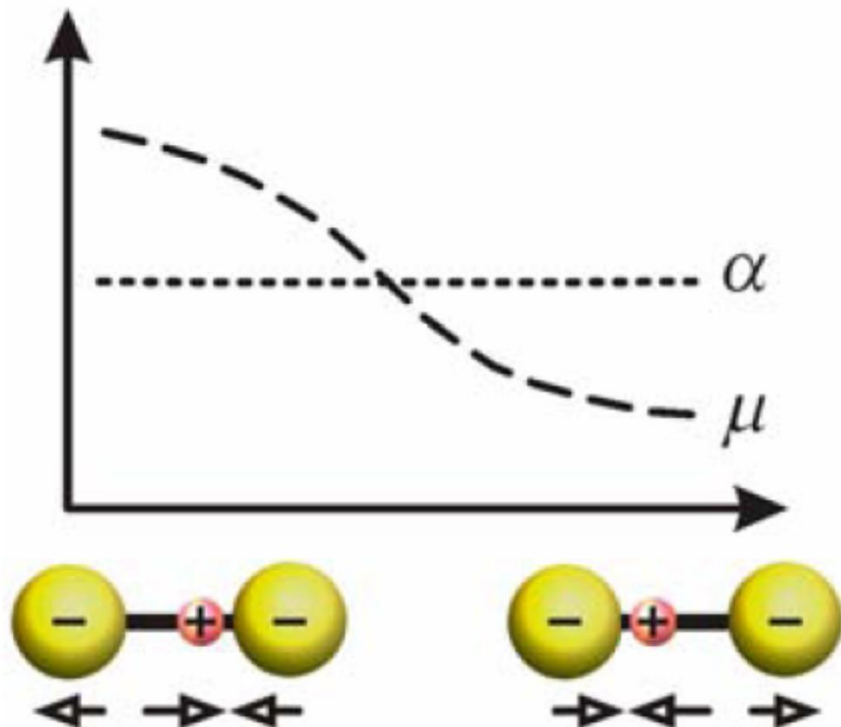
Sehr schwach



IR und Raman

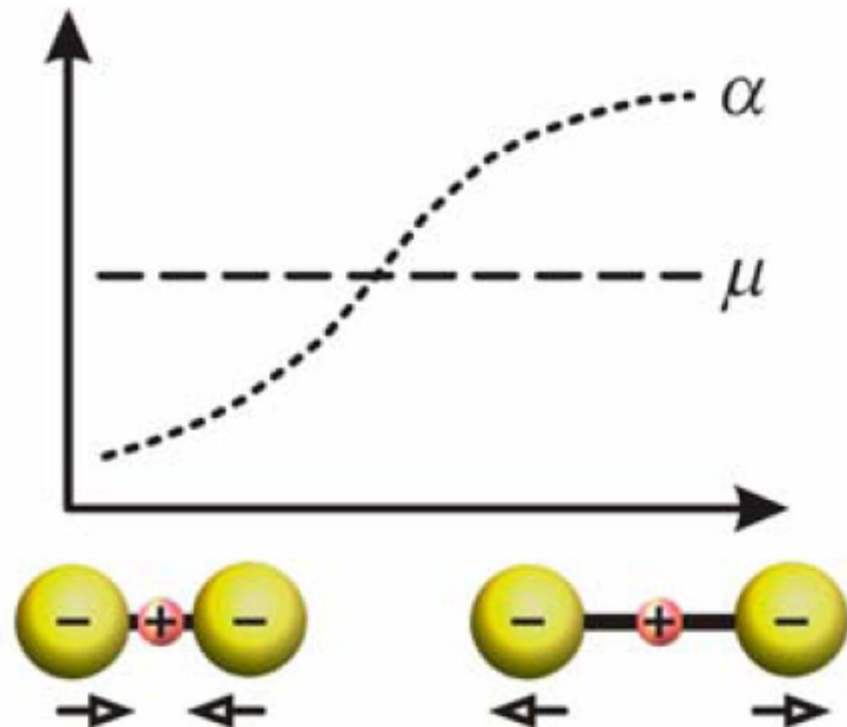
- Dipolmoment (μ)

antisymmetrische Valenzschwingung

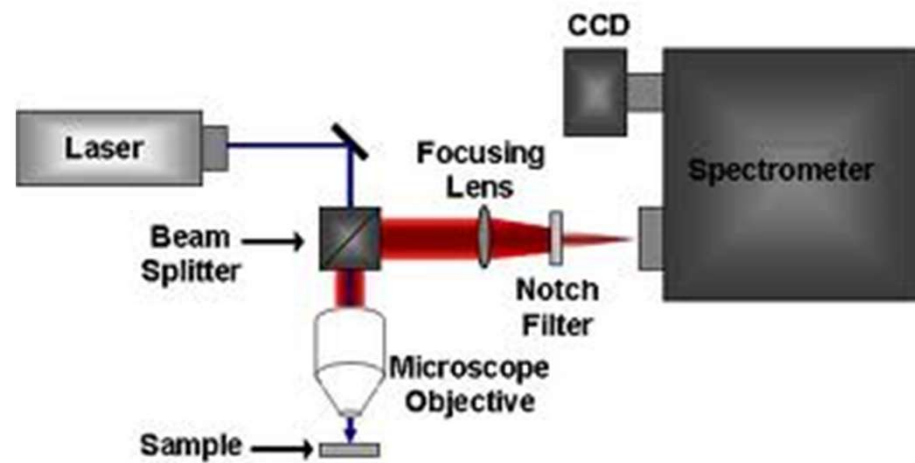


- Polarisierbarkeit (α)

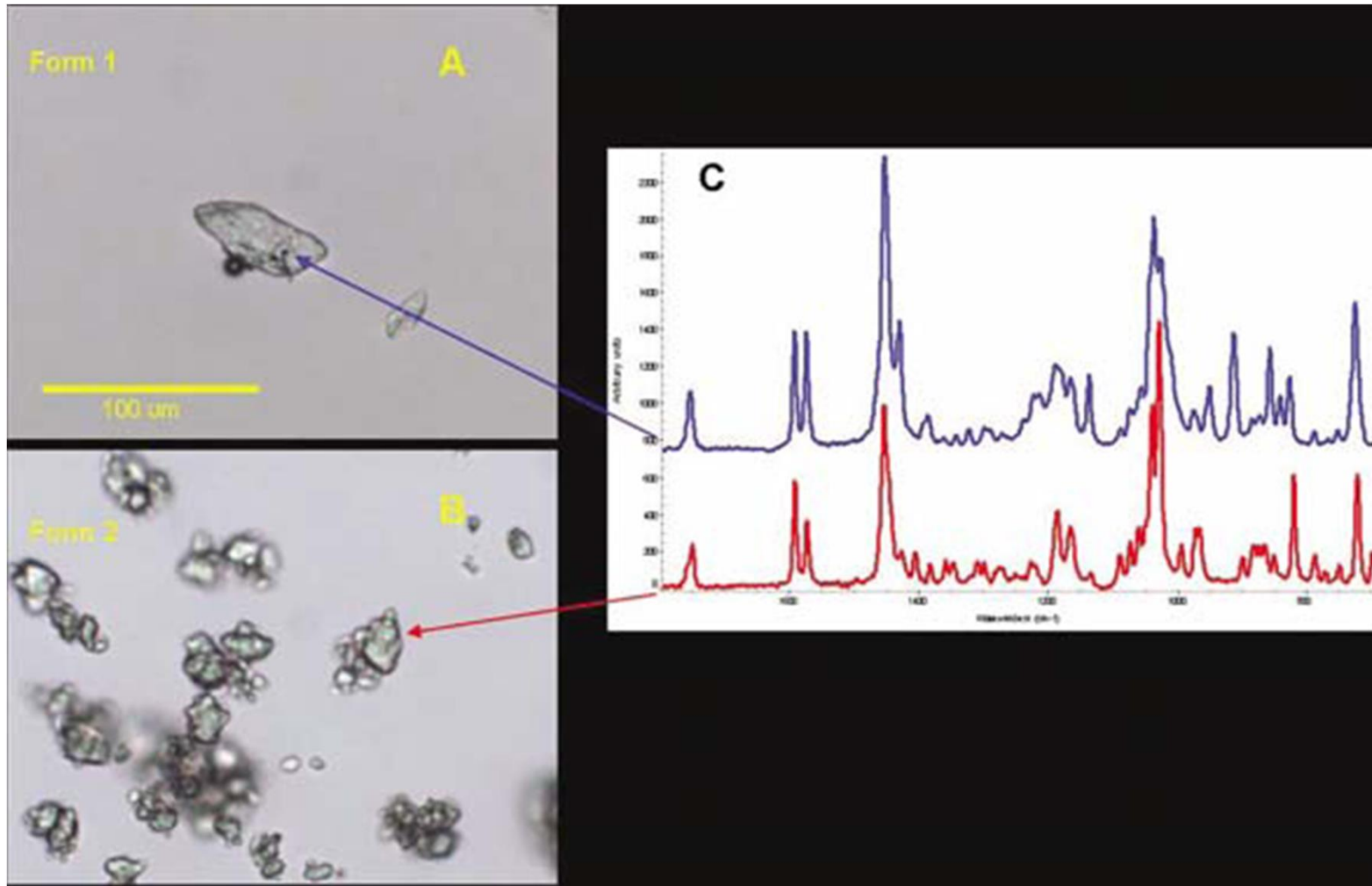
symmetrische Valenzschwingung



Raman-Spektroskop



Pharmazeutische Anwendung



Tragbares Raman Spektrometer für Stoffidentifizierung



Ende