



Dinamika znotraj molekul, spektroskopije

Od kod absorpcijski spekter?

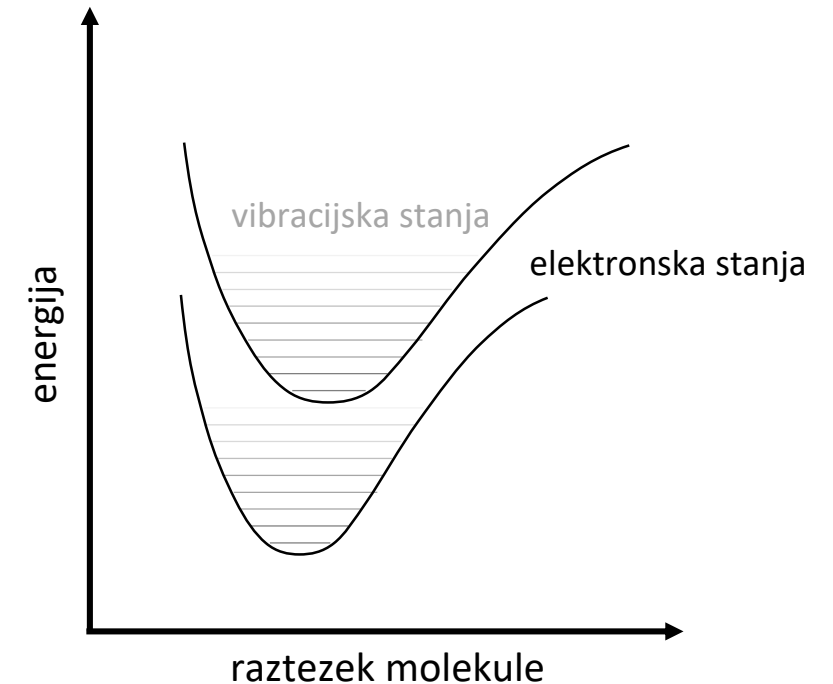
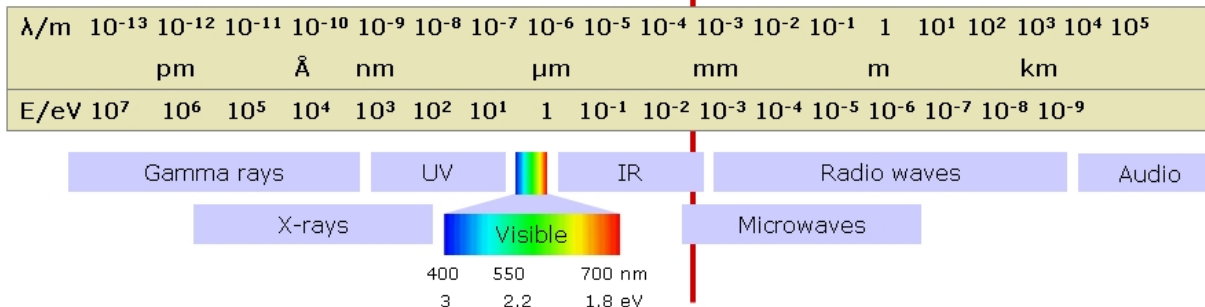
Absorpcija svetlobe pri prehodih med

- elektronskimi stanji
- vibracijskimi stanji
- magnetnimi in polarizacijskimi stanji

znotraj molekul.

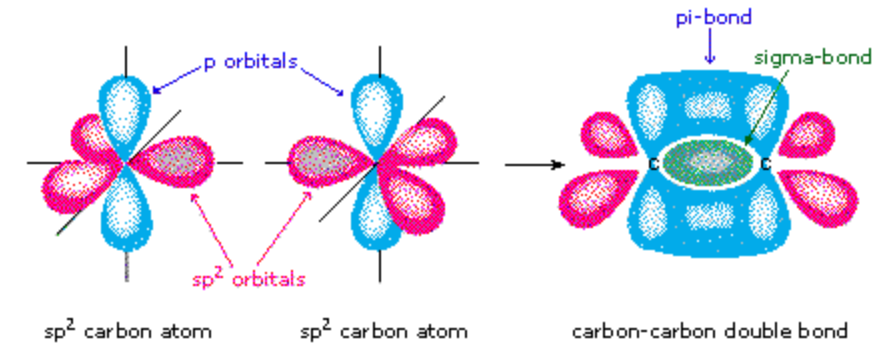


The Electromagnetic Spectrum

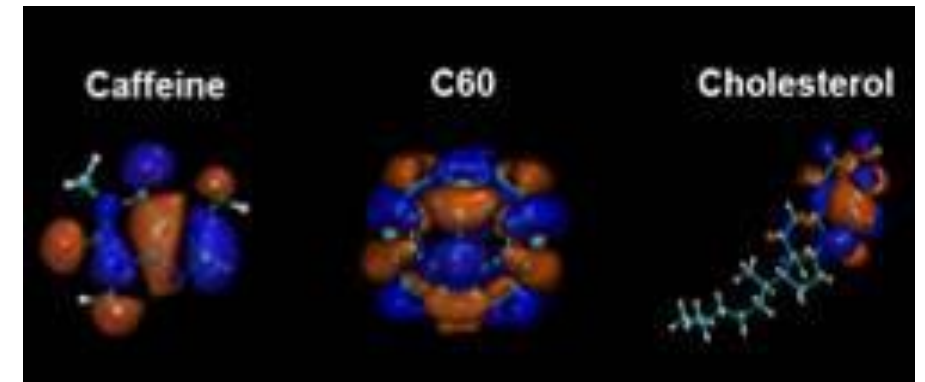


Dinamika znotraj molekul - *gibanje elektronov*

- **Elektronske orbitale** so območja okoli jeder, kjer se nahaja elektron ali par elektronov z določeno energijo.
- Atomske orbitale se sestavljajo v molekularne.
- **Elektroni** po absorpciji energije prehajajo med elektronskimi orbitalami na časovni skali femtosekund.
- Energijske razlike med elektronskimi stanji so nekaj eV, zato elektronske prehode raziskujemo z **UV-VIS spektroskopijo**.



B Formation of σ - and π -molecular orbitals from two sp^2 hybridized carbon atoms



Od česa je odvisen absorpcijski spekter?

- **Prepustnost** (T) vzorca eksponentno pada (Beer-Lambert) z:

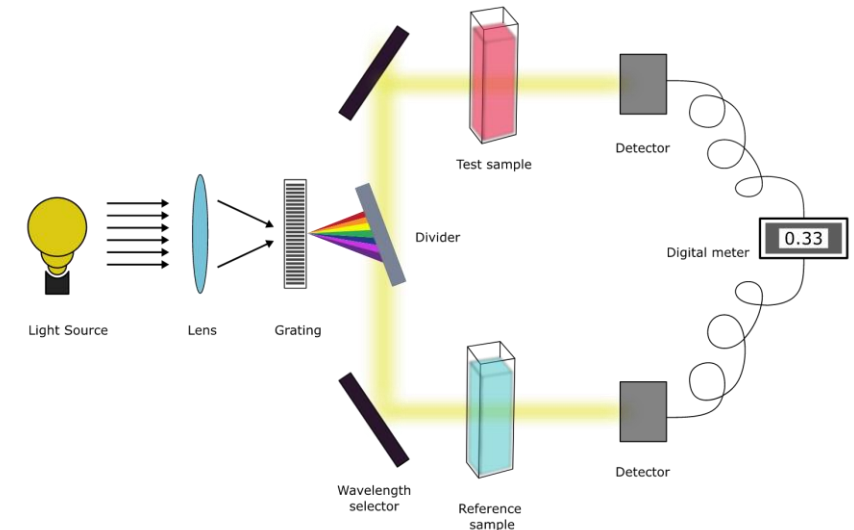
- debelino vzorca ... d
- koncentracijo absorberja ... c
- koeficientom absorpcije ... ϵ
(presekom za absorpcijo ... σ)

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\epsilon'cd)$$

- Meritve UV-VIS običajno predstavimo kot **absorbanco**:

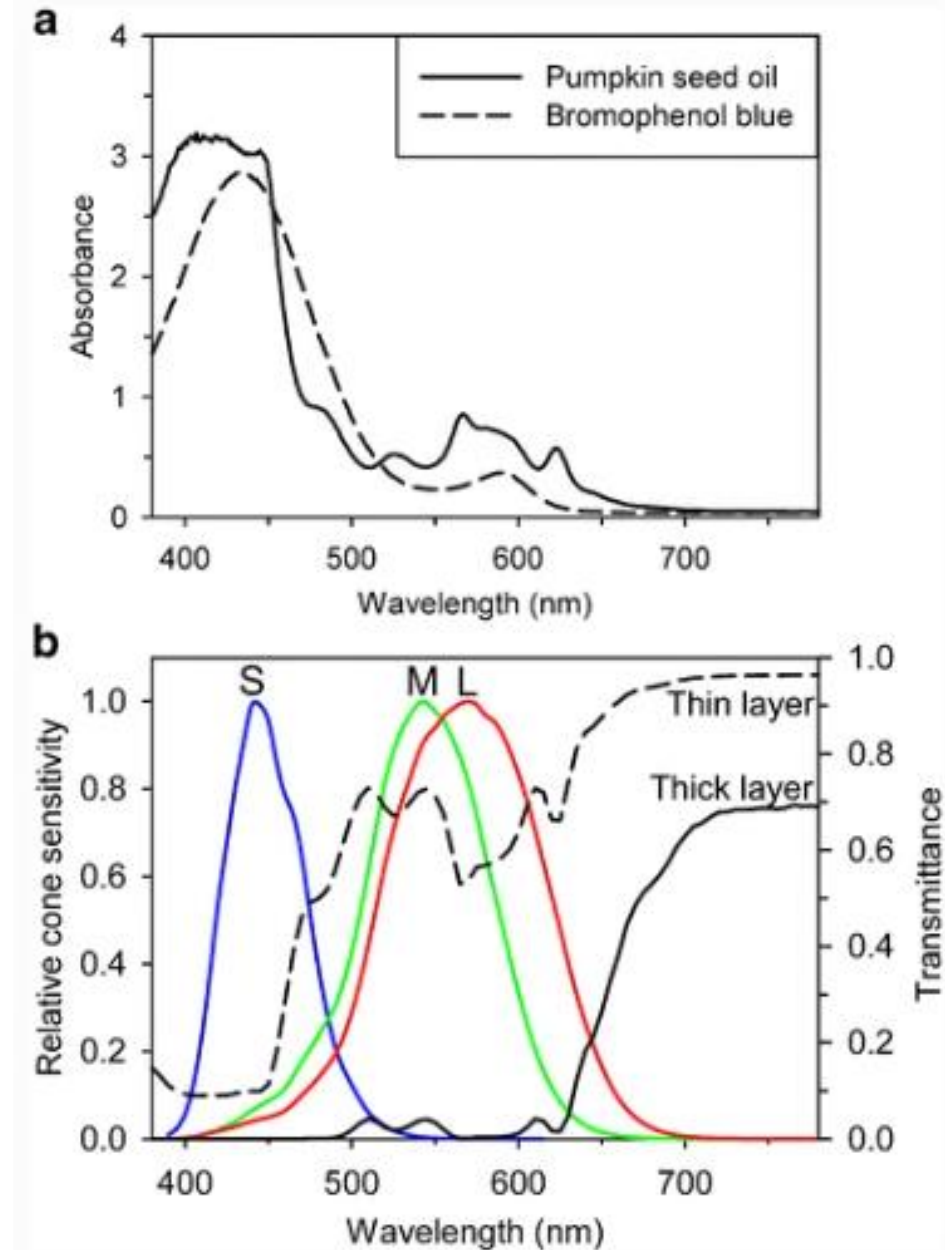
$$A = -\log_{10}(T)$$

- Z UV-VIS lahko **določamo koncentracijo snovi**
(če vzorec ne siplje svetlobe!)



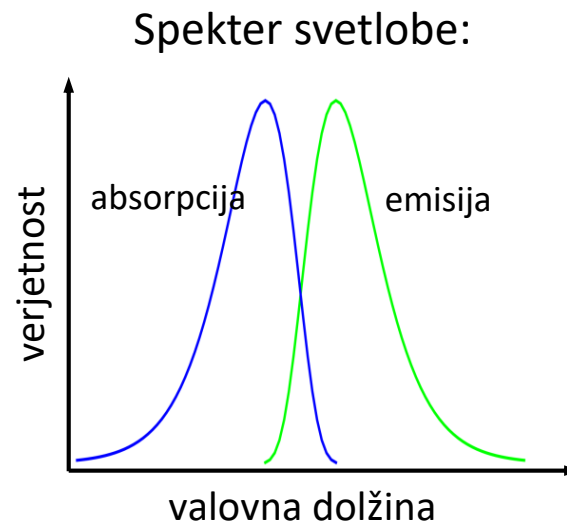
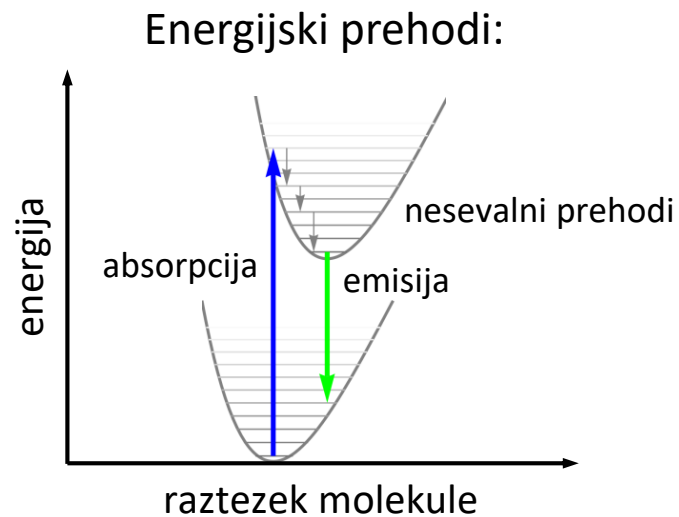
Od kod barva?

- Razmerja prepustnosti različnih pasov **absorpcijskega spektra** se lahko spreminjajo z debelino vzorca.
- Zaradi različne **občutljivosti čepkov** se zaznava barve različno debelih vzorcev še dodatno spremeni.



Dinamika znotraj molekul - *gibanje elektronov*

- Včasih molekule absorbirano svetlobo oddajo nazaj – pojav imenujemo *fluorescenca*

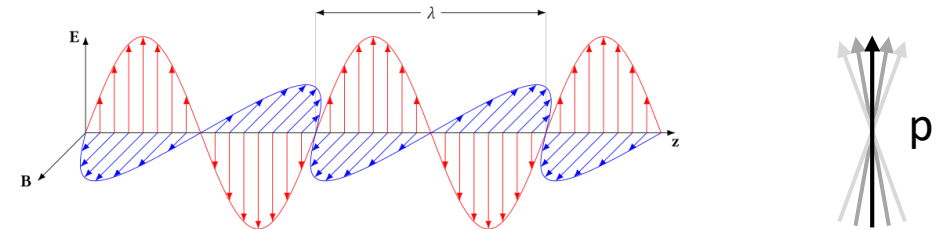


- Zaradi občutljivosti, kontrasta in specifičnosti mnogo analitskih metod izkorišča fluorescenco za detekcijo

Dinamika znotraj molekul - *gibanje elektronov*

Absorpcija je odvisna tudi od **polarizacije svetlobe**:

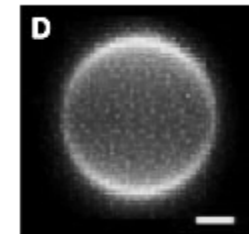
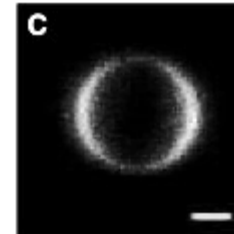
- Z linearno polarizirano svetlobo lahko določimo smer dipolnega momenta orbital ter s tem smer in stopnjo urejenosti molekul ("order parameter")
- S krožno polarizirano svetlobo lahko razločimo kiralne molekule; npr. določimo sekundarno strukturo proteinov (α , β) s CD-spektroskopijo ("circular dichroism")



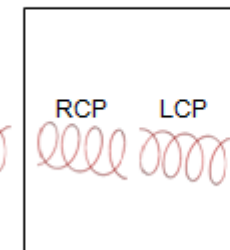
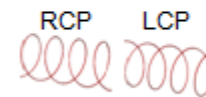
polarizacija svetlobe

vezikli DPPC+chol (urejena faza)

vezikli DOPC (neurejena faza)



CD active medium

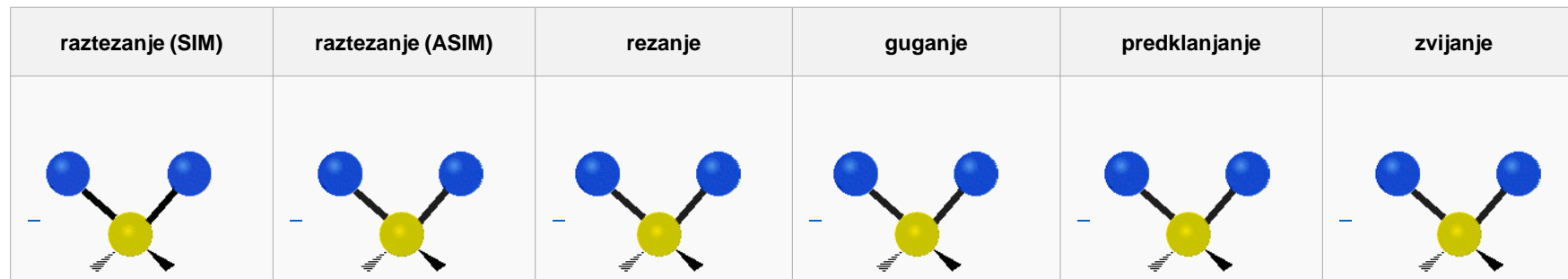


Detector



Dinamika znotraj molekul - *vibracije vezi*

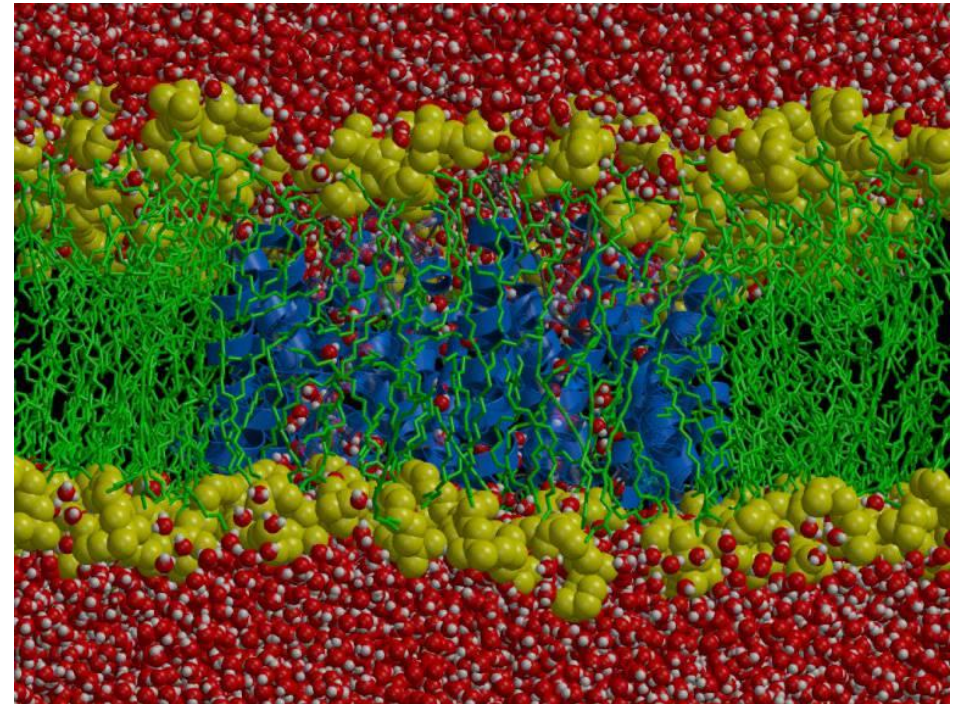
- Jedra se gibljejo. Ker pa so vezana drug na drugega, izgleda, kakor da bi **vezi vibrirale**.



- Vibracijska gibanja se dogajajo na pikosekundni časovni skali.
- Prehode med vibracijskimi stanji z energijsko razliko 0.05–0.5 eV lahko spremljamo z **infrardečo spektroskopijo** (FTIR).

Dinamika znotraj molekul – *opletanje verig*

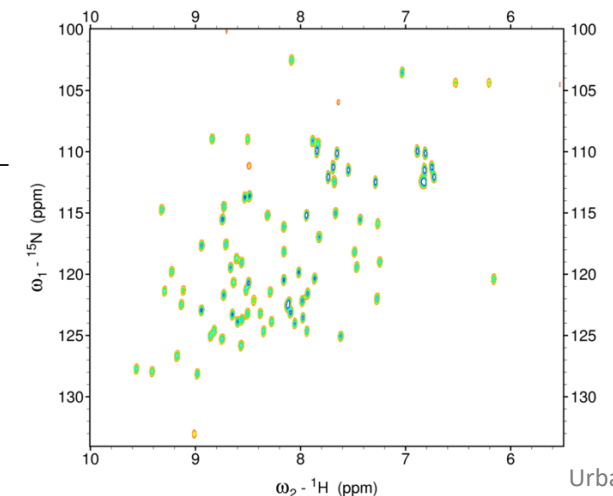
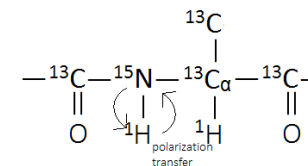
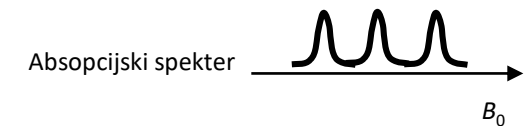
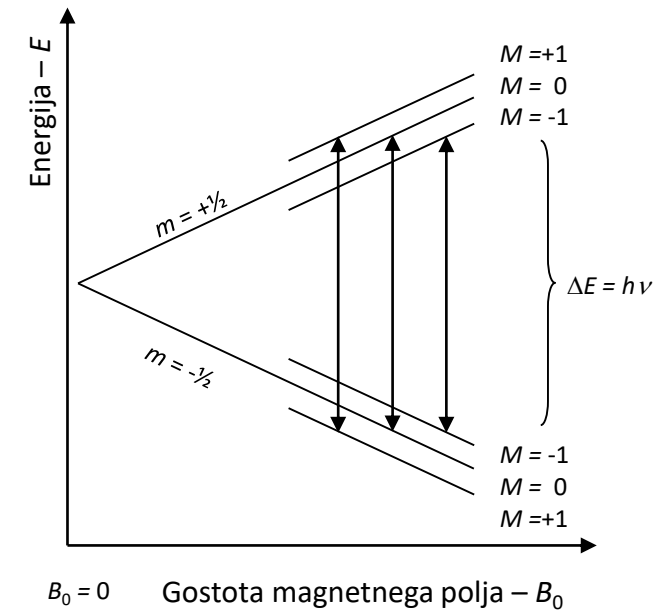
- Ko se v verigo povezana jedra gibljejo, izgleda, kot da veriga **opleta**.
- Opletanje poteka na nanosekundni časovni skali.
- Opletanje opazimo pri vseh verigah:
 - alkilnih verigah v lipidih,
 - stranskih verigah aminokislin v proteinih,
 - krajših verigah polimerov.
- Za detekcijo opletanja potrebujemo metode, ki lahko zaznajo usmeritev molekul v prostoru:
 - anizotropija fluorescence,
 - elektronska paramagnetna resonanca (EPR).




akvaporin v lipidni membrani

Dinamika znotraj molekul – *spin*

- V magnetnem polju (B) je energija jedra/elektrona s spinom odvisna od **orientacije spina glede na B**
- Energijske razlike so nekaj $\mu\text{eV}/\text{meV}$, zato za prehode pri NMR/EPR potrebujemo radijske/mikro-valove
- Energijska razlika je odvisna tudi od lokalnih magnetnih polj – zamik spektralnih črt NMR (“chemical shift”) omogoča določanje kemijske sestave snovi
- Prenos magnetizacije med atomi omogoča merjenje razdalj (2D NMR), npr. za določanje strukture proteinov



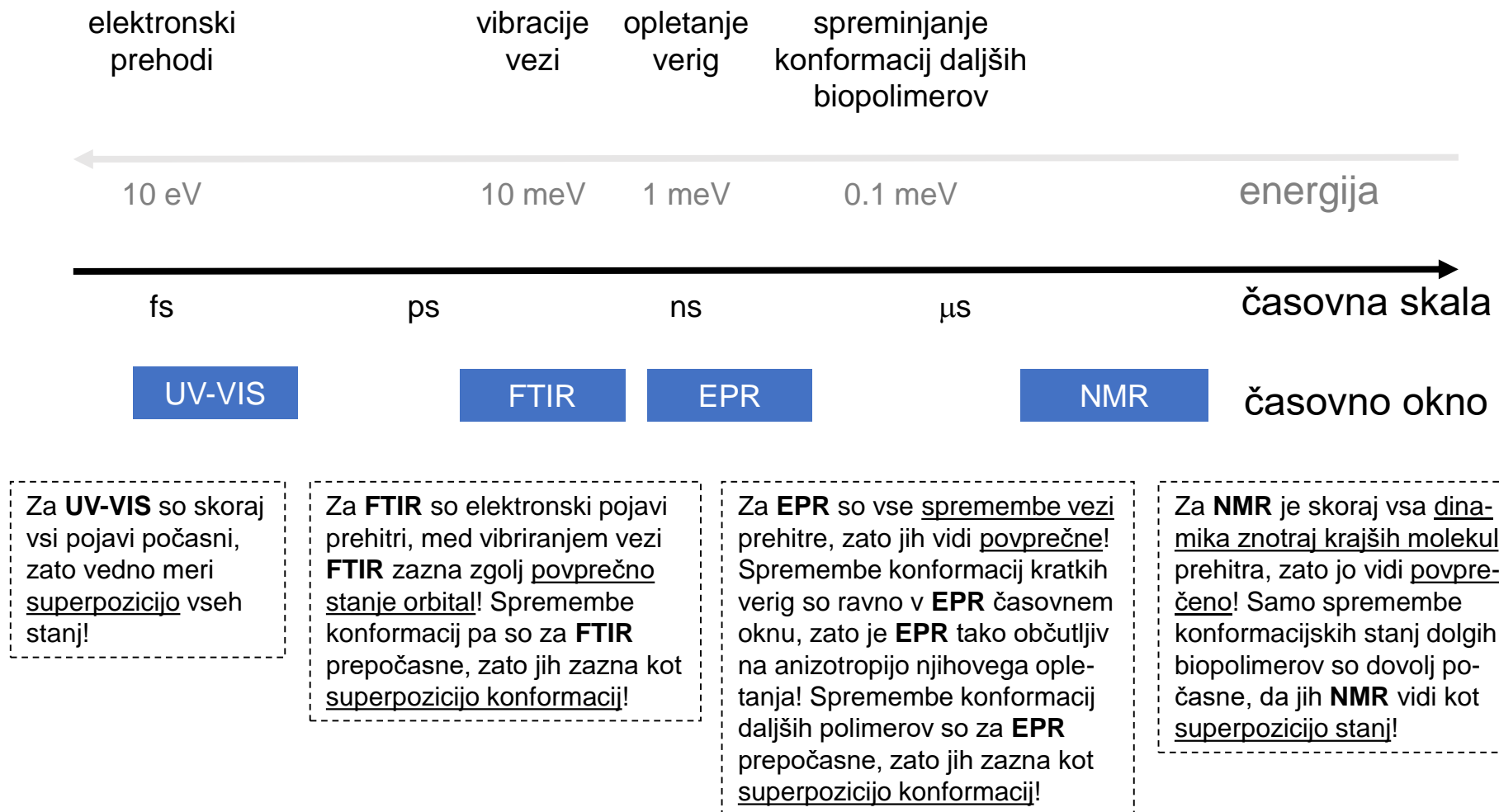


Povprečno gibanje, ki je
hitrejše od časovnega okna

Časovna okna spektroskopij

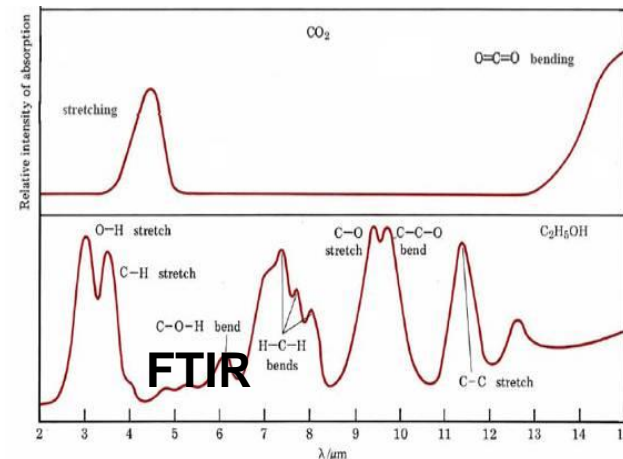
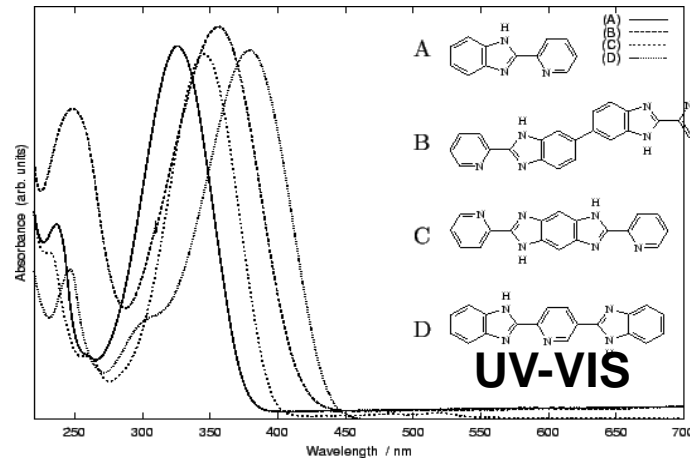
Superpozicija stanj, ki je se spreminjajo
počasneje od časovnega okna

Dinamika molekul & časovna okna spektroskopij



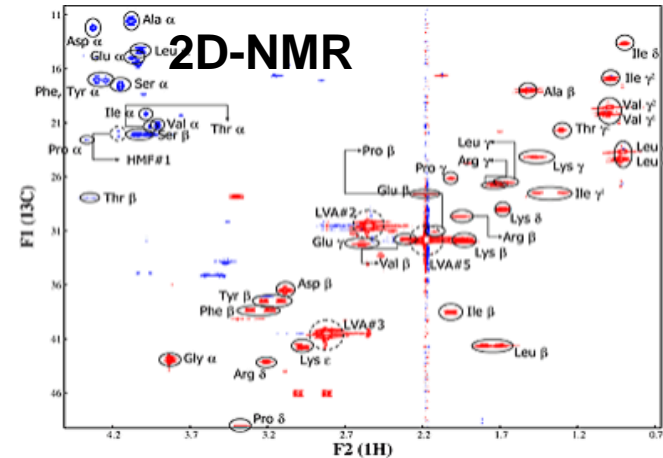
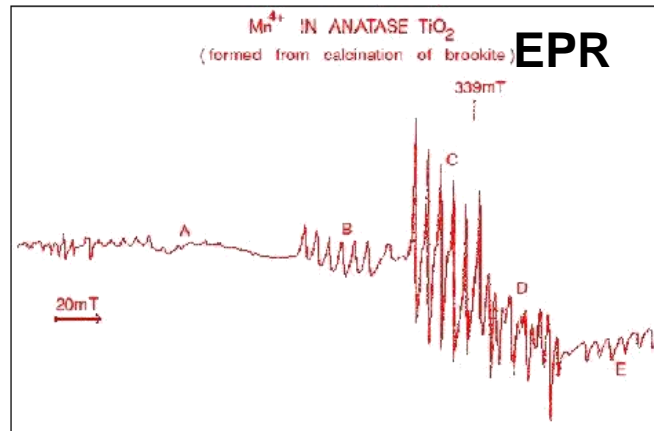
Spektroskopije – ključ do molekularnih informacij

elektronska
stanja



kemijska
zgraba

molekularna
dinamika in lokalna
kemijska struktura



3D struktura