

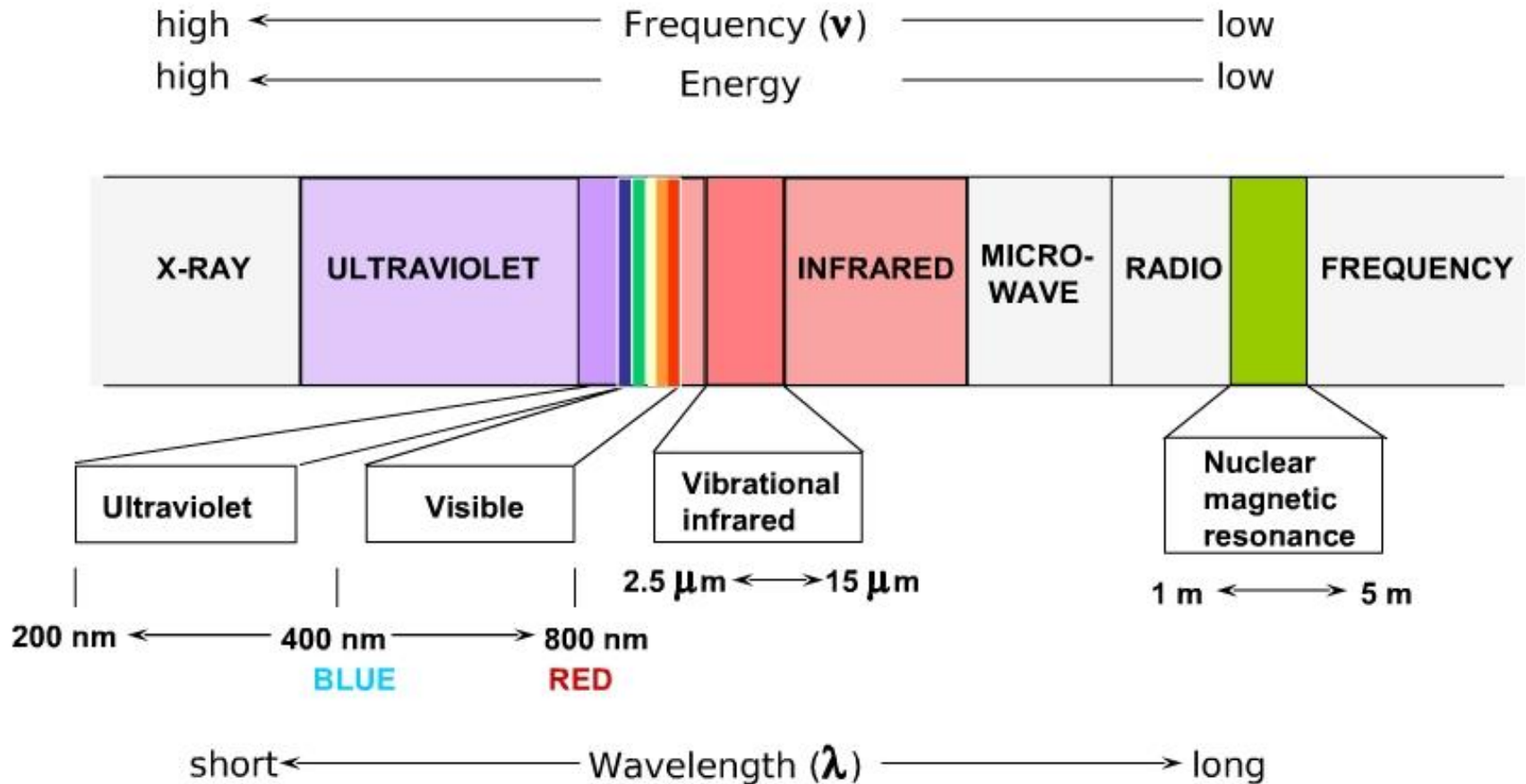
Techniques Spectroscopiques

Spectroscopie IR

C. Sanchez

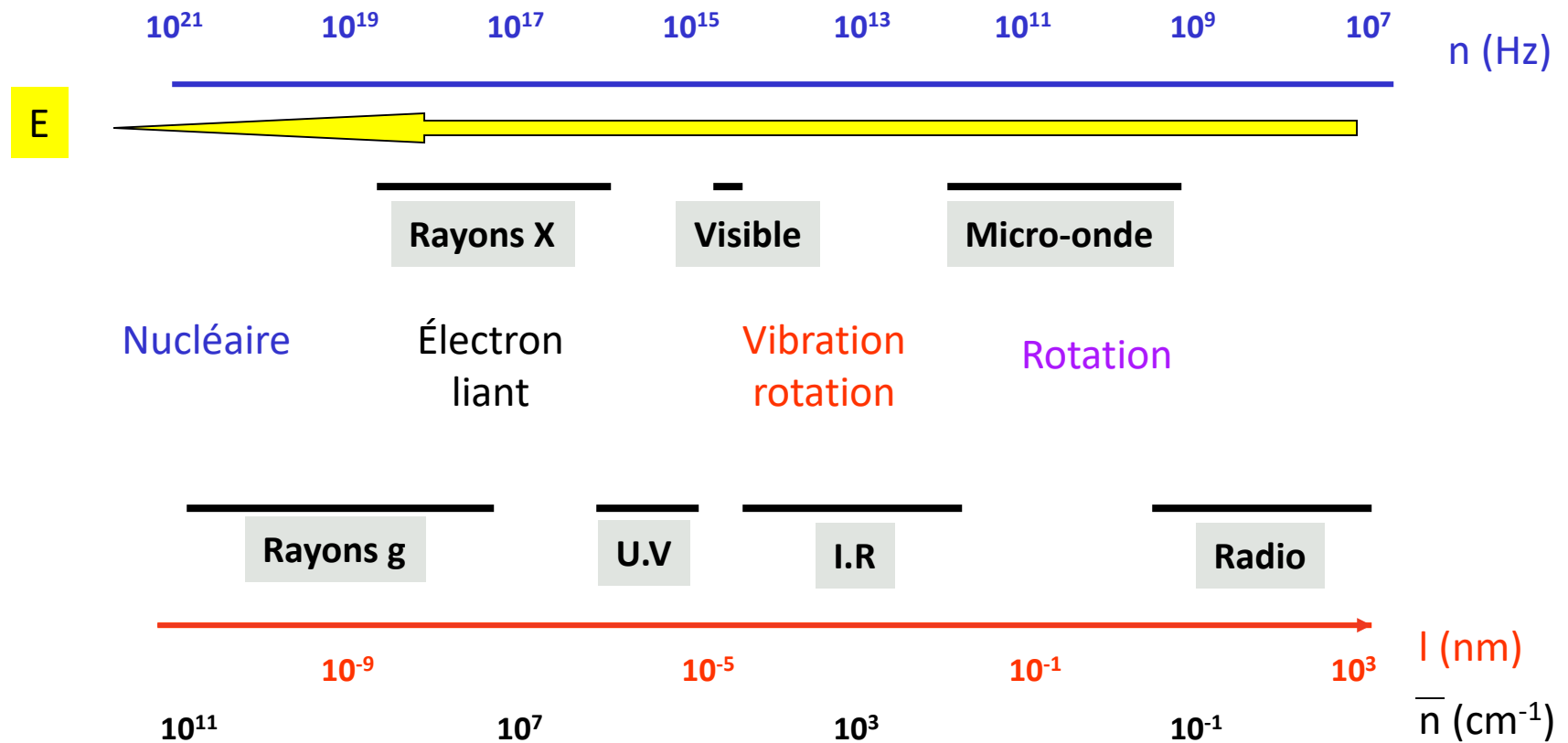
Janvier 2022

Le spectre électromagnétique



Le spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique couvre un domaine extrêmement étendu de longueur d'onde et de fréquences, et donc d'énergie. Pour chaque région du spectre, une méthode spectroscopique y est associée.



Spectre électromagnétique et type de spectroscopie

Pour chaque région du spectre, une méthode spectroscopique y est associée

Type de spectroscopie	Domaine usuel de longueur d'onde*	Domaine usuel de nombre d'onde/cm ⁻¹	Type de transition quantique
Émission de rayons γ	0,005–1,4 Å	—	nucléaire
Absorption, émission, fluorescence et diffraction de rayons X	0,1–100 Å	—	électron interne
Absorption d'ultraviolet lointain	10–180 nm	1×10^6 à 5×10^4	électrons liants
Absorption, émission et fluorescence dans l'ultraviolet et le visible	180–780 nm	5×10^4 à $1,3 \times 10^4$	électrons liants
Absorption d'infrarouge et diffusion Raman	0,78–300 μm	$1,3 \times 10^4$ à $3,3 \times 10^1$	vibration-rotation de molécules
Absorption de micro-ondes	0,75–3,75 mm	13–2,7	rotation de molécules
Résonance paramagnétique électronique [†]	3 cm	0,33	spin électronique dans un champ magnétique
Résonance magnétique nucléaire [‡]	0,6–10 m	2×10^{-2} à 1×10^{-3}	spin nucléaire dans un champ magnétique

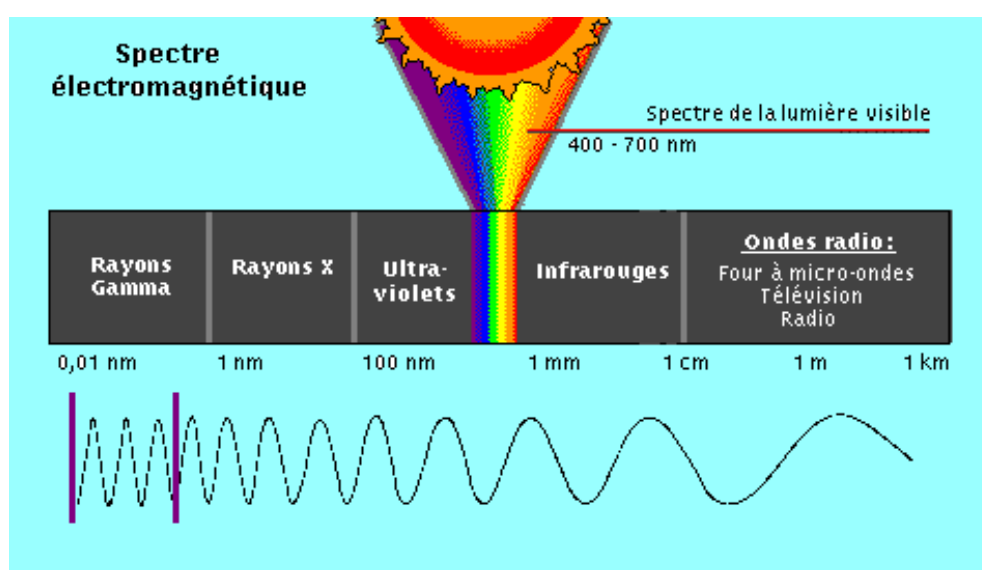
* 1 Å = 10^{-10} m = 10^{-8} cm
 1 nm = 10^{-9} m = 10^{-7} cm
 1 μm = 10^{-6} m = 10^{-4} cm

[†]N.d.tr. : En anglais : *Electron Spin Resonance (ESR)*.

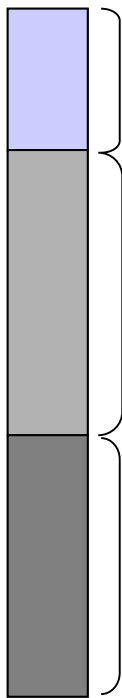
[‡]N.d.tr. : En anglais : *Nuclear Magnetic Resonance (NMR)*.

La spectrométrie infrarouge est un des outils les plus puissants dont disposent les chimistes pour identifier les composés organique et inorganique purs car à l'exception de quelques molécules homonucléaires telles que l'O₂, N₂, Cl₂, toutes les espèces moléculaires absorbent dans l'IR. A l'exception des molécules chirales, chaque espèce moléculaire présente un spectre d'absorption unique et actuellement de nombreuses applications de quantification de molécules sont recensées.

L'infrarouge analytique est basé sur l'étude de l'absorption (ou de la réflexion), par l'échantillon, des radiations électromagnétiques comprises entre 1 et 1000 μm . L'énergie du rayonnement IR est suffisant pour induire des transitions vibrationnelles



région de la lumière infra-rouge

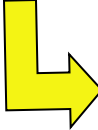


proche
moyen
lointain

λ , cm	λ , μm	λ , cm^{-1}	énergie (E)
$7.8 \cdot 10^{-5}$ à $3 \cdot 10^{-4}$	0.78 à 3	12820 à 4000	10-37 kcal/mol
$3 \cdot 10^{-4}$ à $3 \cdot 10^{-3}$	3 à 30	4000 à 400	1-10 kcal/mol
$3 \cdot 10^{-3}$ à $3 \cdot 10^{-2}$	30-300	400 à 33	0.1-1 kcal/mol

Origine des absorptions dans le moyen infrarouge

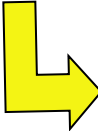
Dans ce domaine spectral, les absorptions proviennent de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques.



Cette approche simplifiée explique qu'aucune absorption d'énergie se produit en absence de dipôle permanent. Effectivement, des molécules telles que l'O₂, N₂, Cl₂ (liaisons non polaires) sont « transparentes » dans le moyen IR.

Les dipôles, correspondant aux molécules, absorbent quand leur fréquence est identique à celle de la vibration de la composante électrique de l'onde : c'est la **vibration fondamentale**.

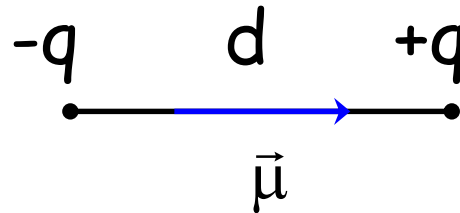
Les **harmoniques** correspondent à des bandes dont les fréquences sont des multiples de la fréquence fondamentale.



Une liaison donnée vibre à plusieurs fréquences correspondant à la vibration fondamentale et aux harmoniques

Moment dipolaire de liaison

Un dipôle électrique est formé de deux charges de même module q et de signes opposés placées à la distance d .



Il porte un moment dipolaire $\vec{\mu}$, vecteur dirigé de la charge négative vers la charge positive, de module $|\vec{\mu}| = q d$.

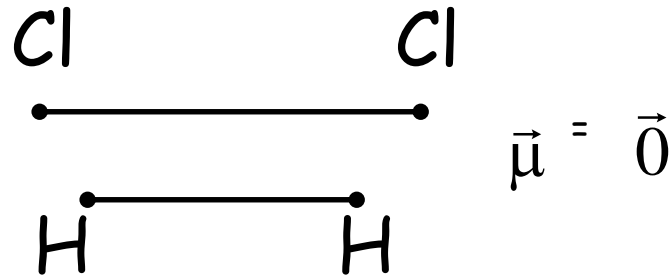
L'unité légale est C m.

$$1 \text{ Debye} = 0,33 \cdot 10^{-29} \text{ C.m.}$$

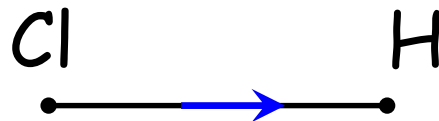
Moment dipolaire de liaison

Dans une molécule diatomique homonucléaire, les électrons sont également attirés par les deux atomes de même électronégativité.

Il n'y a pas apparition de charges électriques, pas de moment dipolaire :



Dans le chlorure d'hydrogène, les atomes H et Cl d'électronégativités différentes sont liés.

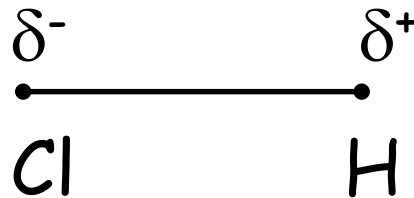


On mesure $d = 127 \text{ pm}$ $|\vec{\mu}| = 1,03 \text{ debye}$

Moment dipolaire de liaison

L'existence de $\vec{\mu}$ dirigé du chlore vers l'hydrogène prouve l'apparition d'une distribution asymétrique de charges électriques.

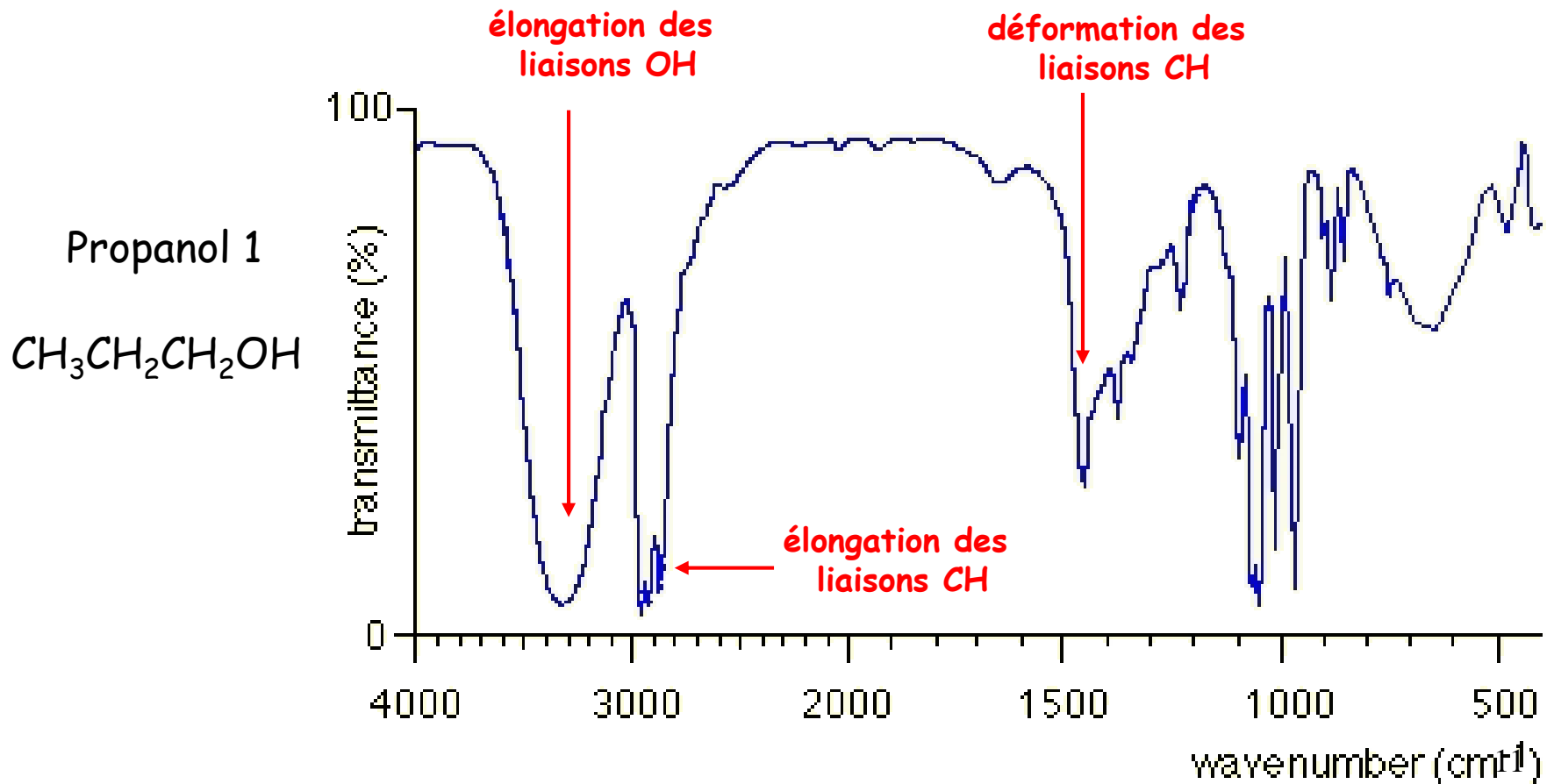
On affecte une charge δ^- au niveau du noyau Cl , une charge δ^+ au niveau du noyau H



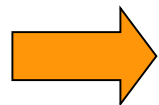
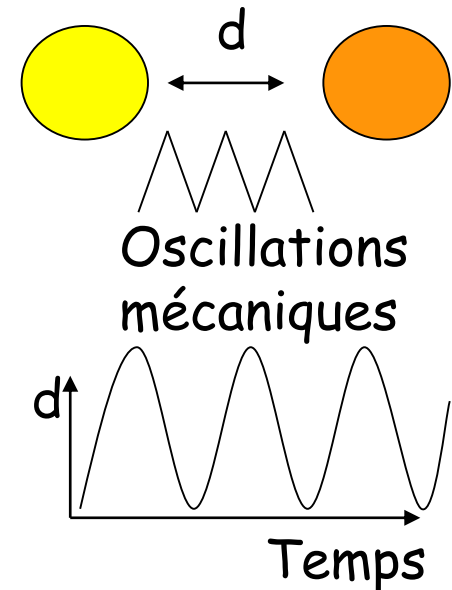
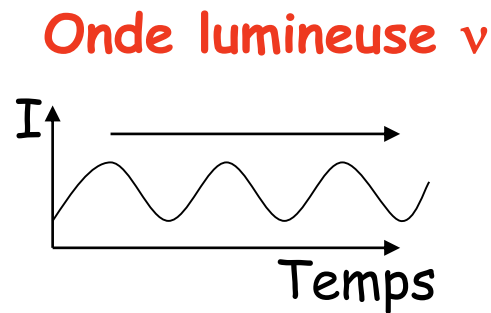
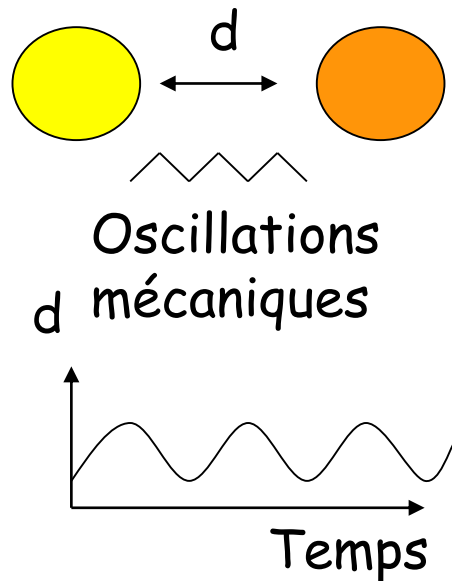
Le moment dipolaire de cette molécule diatomique est le **moment dipolaire de liaison** H Cl .

Exemple de spectre infrarouge

Tous les spectromètres infrarouge conduisent à un spectre infrarouge qui représente le pourcentage de transmission (%T) ou l'absorbance en fonction du nombre d'ondes ($\bar{\nu}$, cm^{-1} ; appelé fréquence de vibration dans la terminologie de la spectroscopie IR)



Interprétation mécanique de l'interaction d'une onde lumineuse avec une liaison polarisée



La fréquence mécanique de l'onde n'est pas changée, mais seulement son amplitude lorsque l'onde lumineuse possède la même fréquence

Vibrations moléculaires

Il existe deux vibrations fondamentales pour une molécule

Vibrations d'élongation et de déformation

molécule	degrés de liberté	Vibration
non linéaire	$3n$	$3n - 6$
linéaire	$3n$	$3n - 5$

degrés de liberté: nombre de coordonnées cartésiennes indépendantes nécessaires pour décrire le mouvement d'un objet

n: nombre d'atomes

ex: propane C_3H_8 donnerait en théorie 27 vibrations fondamentales

Vibrations de valence ou d'élongation (stretching)

région du spectre: 4000 - 1000 cm^{-1}

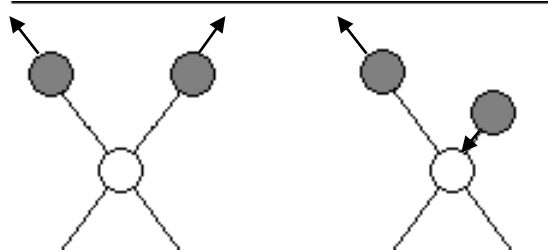
- Elles peuvent être symétriques ou asymétriques
- Ce sont les asymétriques qui présentent le plus grand nombre d'onde (qui nécessitent l'énergie la plus forte)

Stretching vibrations



Symmetric

Asymmetric



Symmetric

Asymmetric

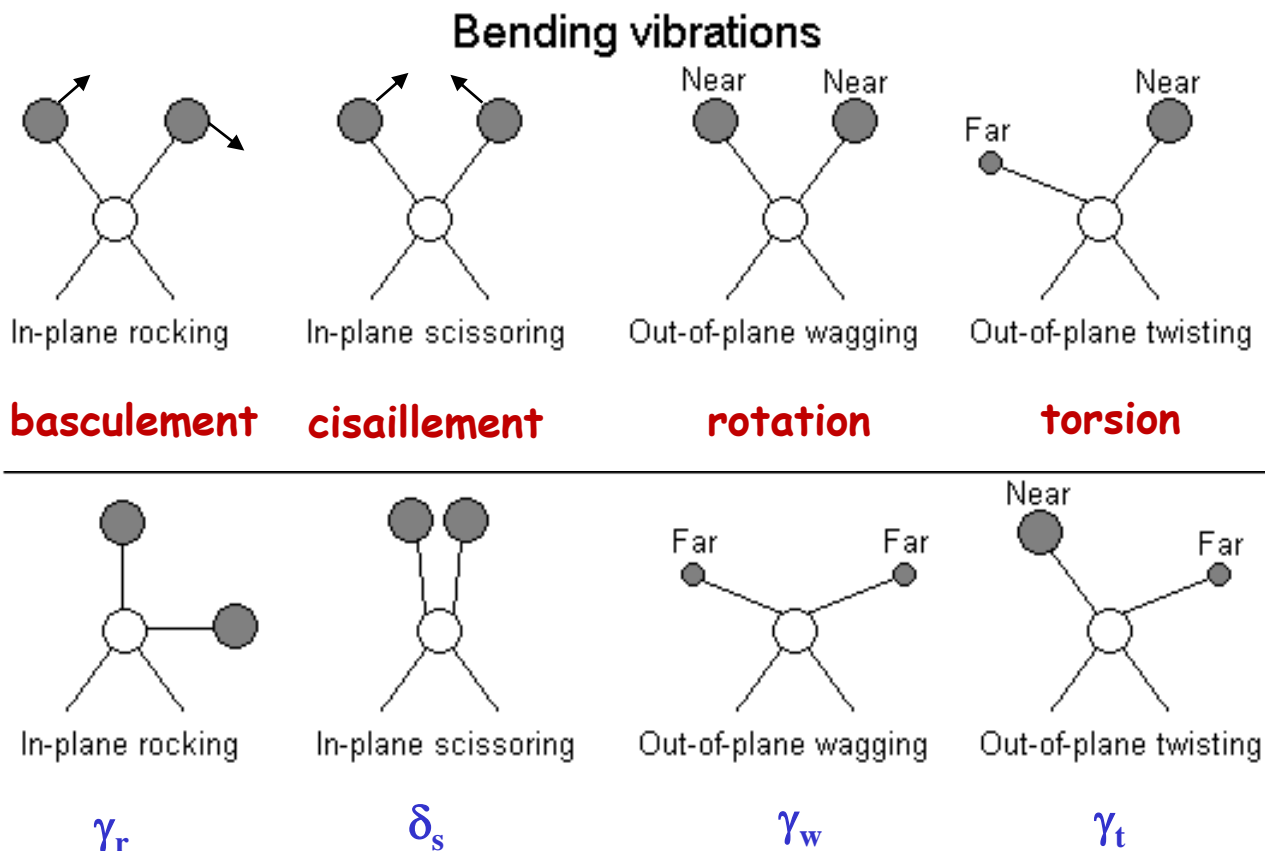
ν_s

ν_{as}

Vibrations de déformation (bending)

Elles sont plus faibles mais plus nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement. Elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et peuvent être entravées par la présence d'atomes voisins

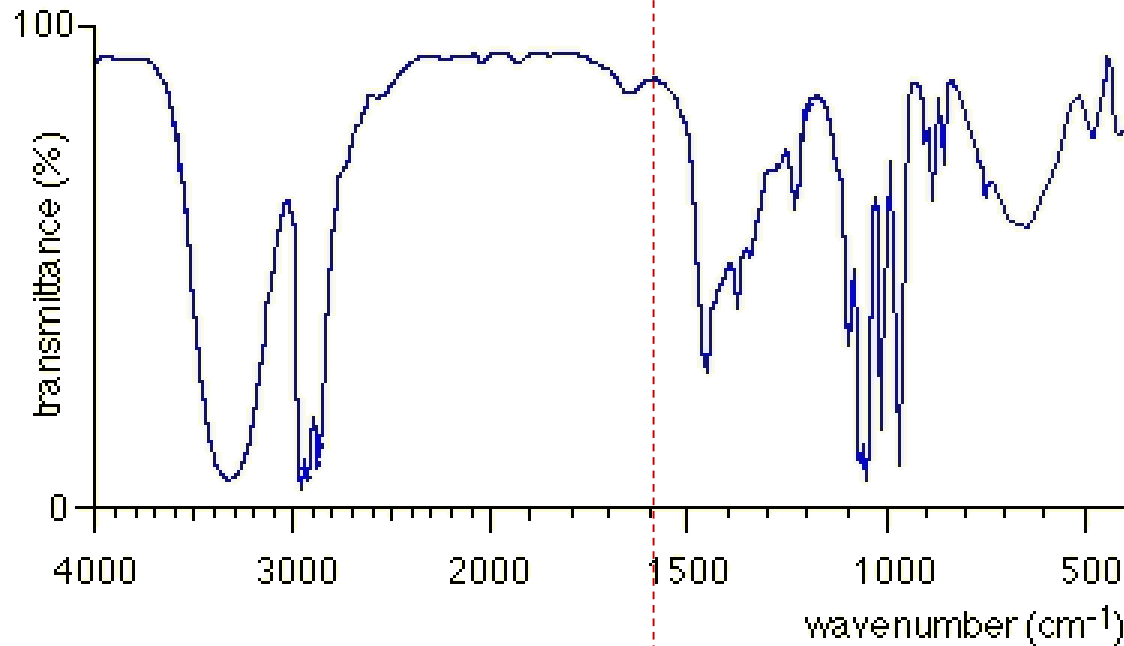
Elles sont souvent difficiles à attribuer mais se trouvent dans une région spectrale formant « l'empreinte digitale » **1600 - 600 cm⁻¹**



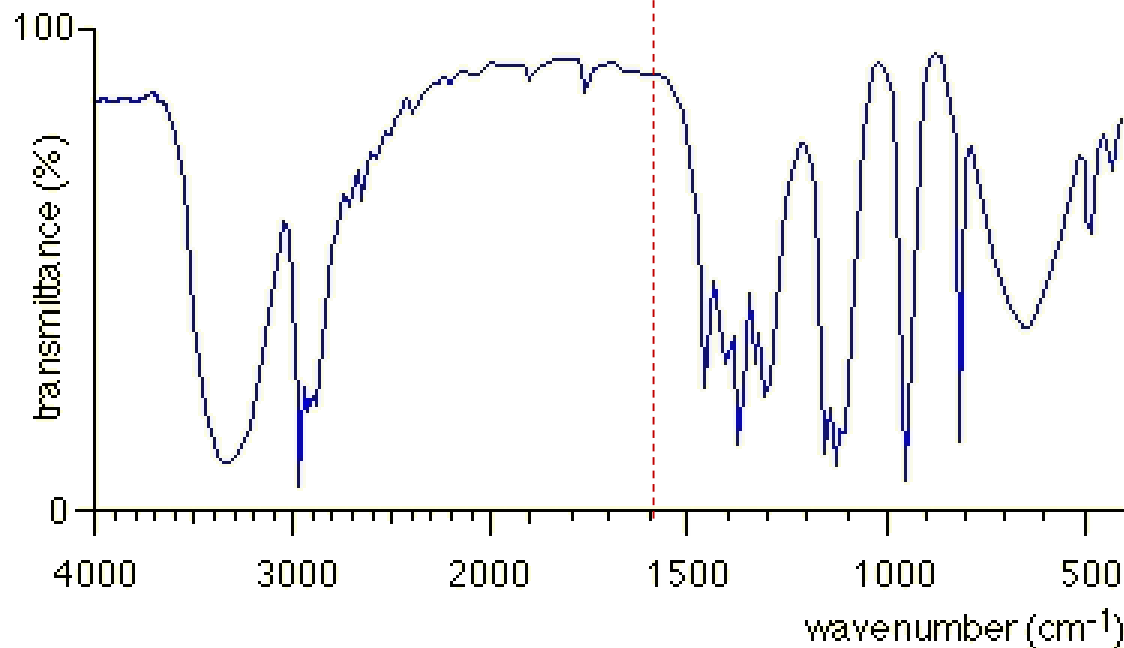
Groupements fonctionnels

Empreinte digitale (finger print)

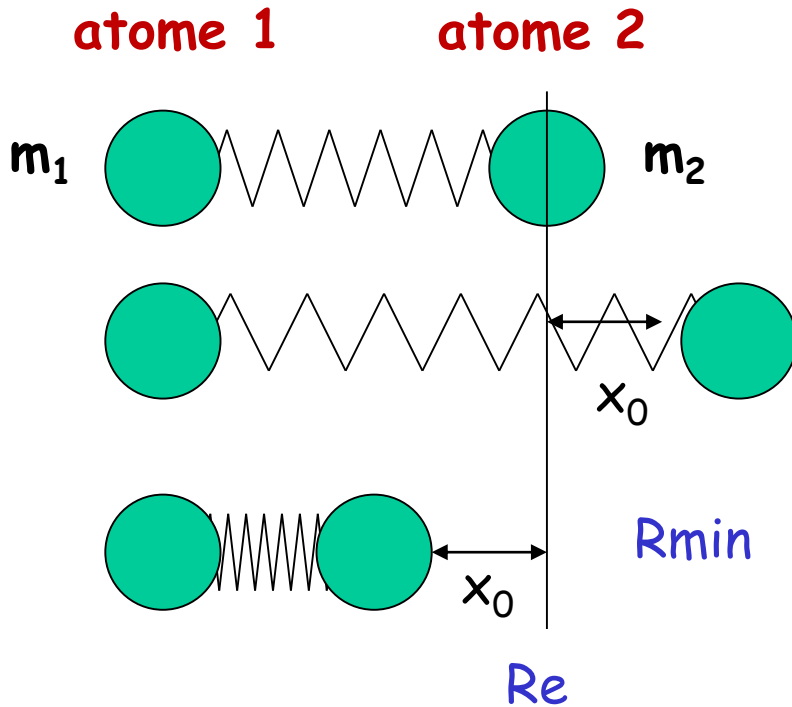
Propanol 1
CH3CH2CH2OH



Propanol 2
CH3CH(OH)CH3



Modèle simplifié des interactions vibrationnelles



Modèle : oscillateur harmonique

Re : distance d'équilibre

$Rmax$

Loi dérivée de la loi de Hooke

$$\nu = 1/2\pi [f (m_1+m_2)/m_1m_2]^{0.5}$$

$$\bar{\nu} = 1/2\pi c [f (m_1+m_2)/m_1m_2]^{0.5}$$

Energie de vibration

$$E = (n + \frac{1}{2}) h \nu$$

$\bar{\nu}$: fréquence vibrationnelle ou nombre d'onde (cm^{-1})

c : vitesse de la lumière (3×10^{10} cm/s)

f : constante de force de la liaison (N/cm)

m_1, m_2 : masse des atomes (g)

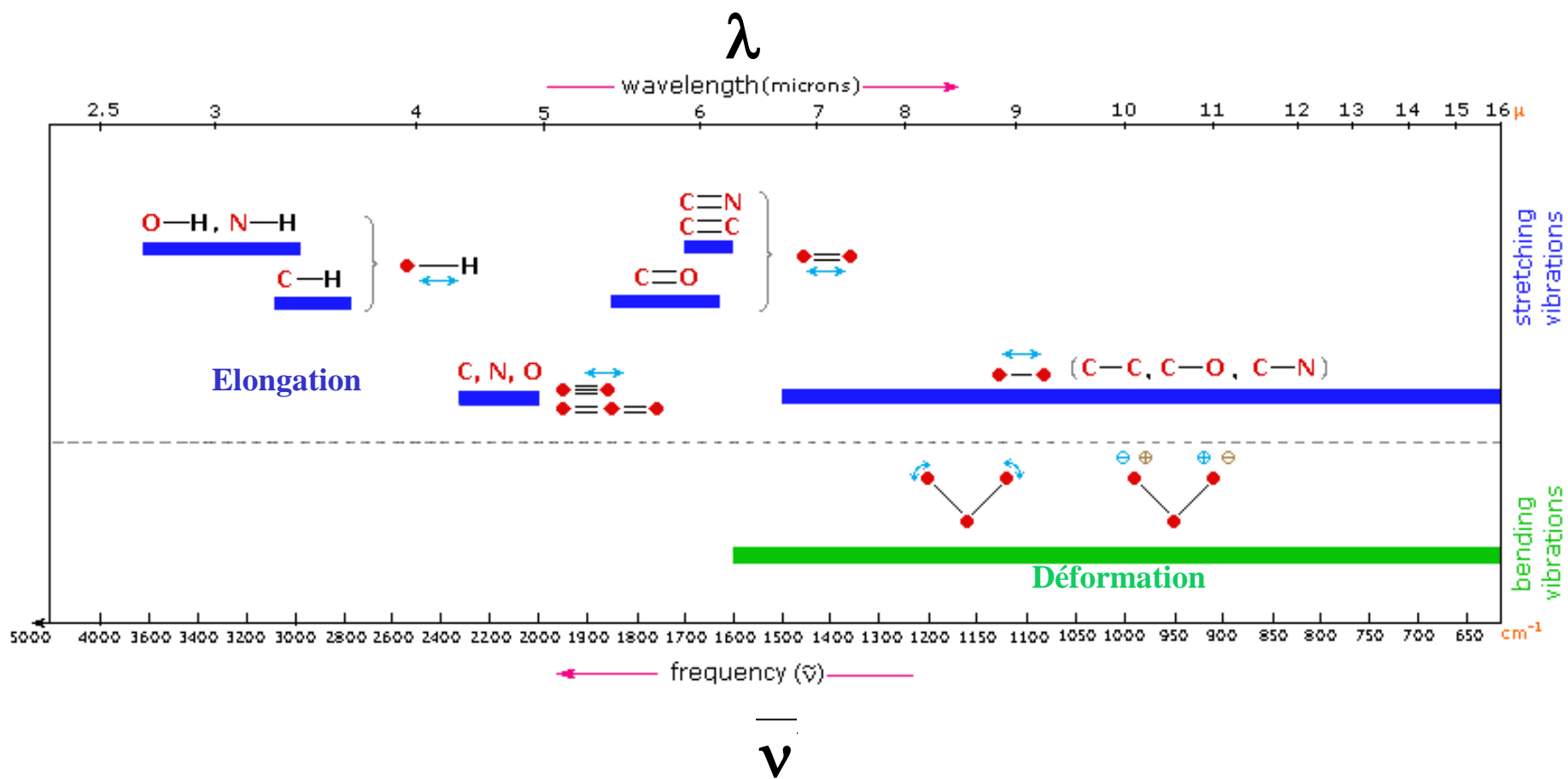
Les liaisons multiples auront donc une **constante de force** (raideur) plus élevée, donc une **fréquence de vibration** (nombre d'onde pour la mesure) plus élevée que celles des liaisons simples entre atomes identiques

C - C absorbe vers 1100 cm⁻¹

C = C absorbe vers 1600 cm⁻¹

C ≡ C absorbe vers 2100 cm⁻¹

Les liaisons C - H auront une **fréquence d'élongation** plus élevée que celle d'une liaison C-X, où X est un atome quelconque (C, N, O, ...), car la **masse réduite** y est plus petite



Absorption IR de quelques groupements

frequence, cm^{-1}	liaison	groupement fonctionnel
3640-3610 (s, sh)	O-H stretch, free hydroxyl	alcohols, phenols
3500-3200 (s,b)	O-H stretch, H-bonded	alcohols, phenols
3400-3250 (m)	N-H stretch	1°, 2° amines, amides
3300-2500 (m)	O-H stretch	carboxylic acids
3330-3270 (n, s)	-C≡C-H: C-H stretch	alkynes (terminal)
3100-3000 (s)	C-H stretch	aromatics
3100-3000 (m)	=C-H stretch	alkenes
3000-2850 (m)	C-H stretch	alkanes
2830-2695 (m)	H-C=O: C-H stretch	aldehydes
2260-2210 (v)	C≡N stretch	nitriles
2260-2100 (w)	-C≡C- stretch	alkynes

m : medium; w: weak; s: strong; n: narrow; b: broad; sh: sharp

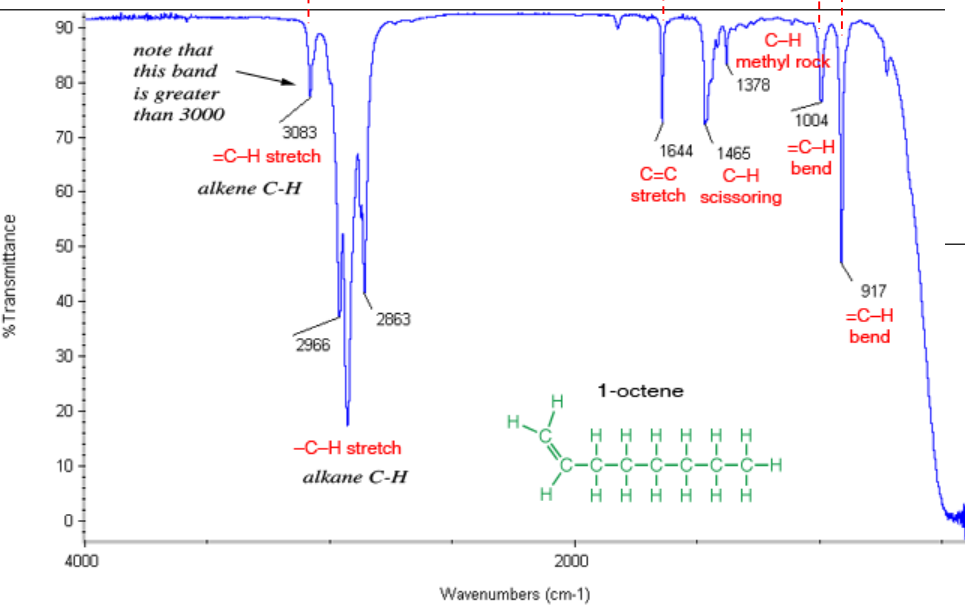
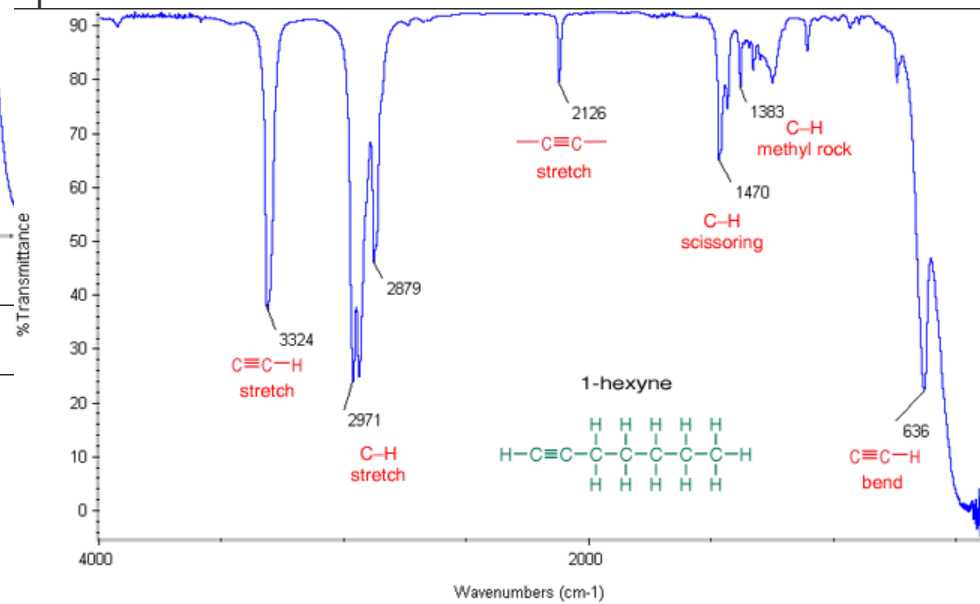
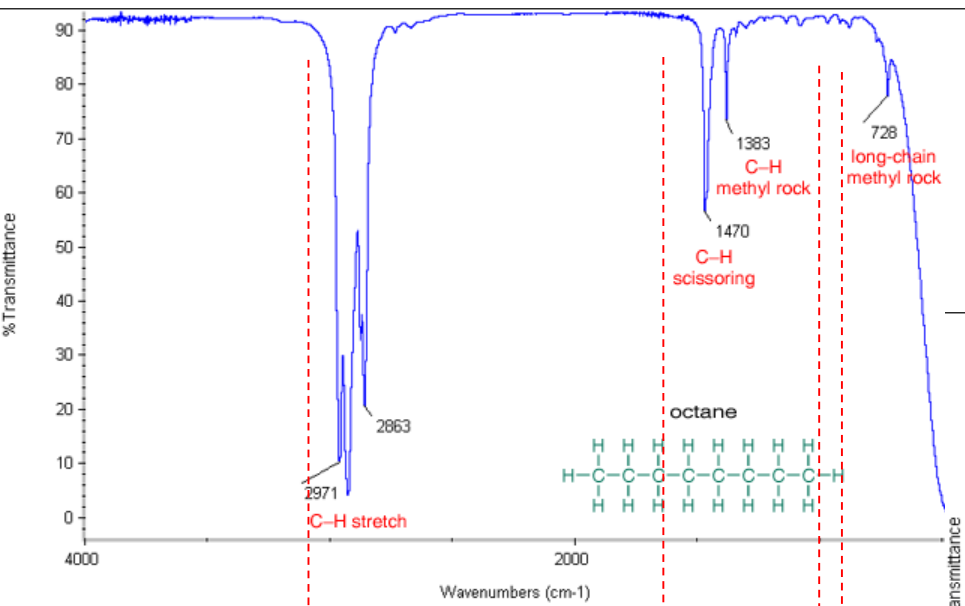
frequence, cm^{-1}	liaison	groupement fonctionnel
1760-1665 (s)	C=O stretch	carbonyls (general)
1760-1690 (s)	C=O stretch	carboxylic acids
1750-1735 (s)	C=O stretch	esters, saturated aliphatic
1740-1720 (s)	C=O stretch	aldehydes, saturated aliphatic
1730-1715 (s)	C=O stretch	α , β -unsaturated esters
1715 (s)	C=O stretch	ketones, saturated aliphatic
1710-1665 (s)	C=O stretch	α , β -unsaturated aldehydes, ketones
1680-1640 (m)	-C=C- stretch	alkenes
1650-1580 (m)	N-H bend	1° amines
1600-1585 (m)	C-C stretch (in-ring)	aromatics
1550-1475 (s)	N-O asymmetric stretch	nitro compounds
1500-1400 (m)	C-C stretch (in-ring)	aromatics

m : medium; w: weak; s: strong; n: narrow; b: broad; sh: sharp

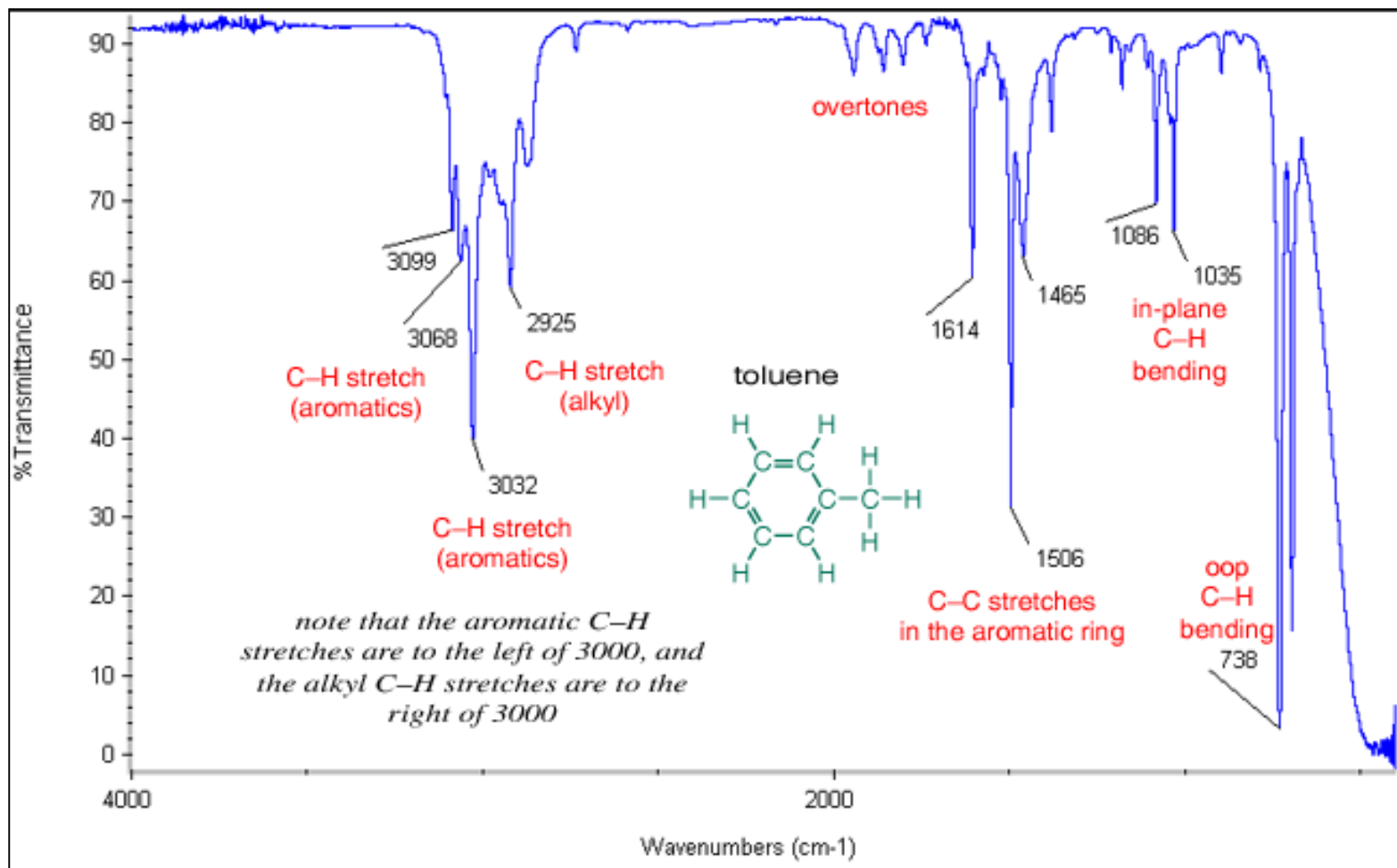
frequence, cm^{-1}	liaison	groupement fonctionnel
1470-1450 (m)	C-H bend	alkanes
1370-1350 (m)	C-H rock	alkanes
1360-1290 (m)	N-O symmetric stretch	nitro compounds
1335-1250 (s)	C-N stretch	aromatic amines
1320-1000 (s)	C-O stretch	alcohols, carboxylic acids, esters, ethers
1300-1150 (m)	C-H wag (-CH ₂ X)	alkyl halides
1250-1020 (m)	C-N stretch	aliphatic amines
1000-650 (s)	=C-H bend	alkenes
950-910 (m)	O-H bend	carboxylic acids
910-665 (s, b)	N-H wag	1°, 2° amines
900-675 (s)	C-H "oop"	aromatics
850-550 (m)	C-Cl stretch	alkyl halides
725-720 (m)	C-H rock	alkanes
700-610 (b, s)	-C≡C-H: C-H bend	alkynes
690-515 (m)	C-Br stretch	alkyl halides

m : medium; w: weak; s: strong; n: narrow; b: broad; sh: sharp

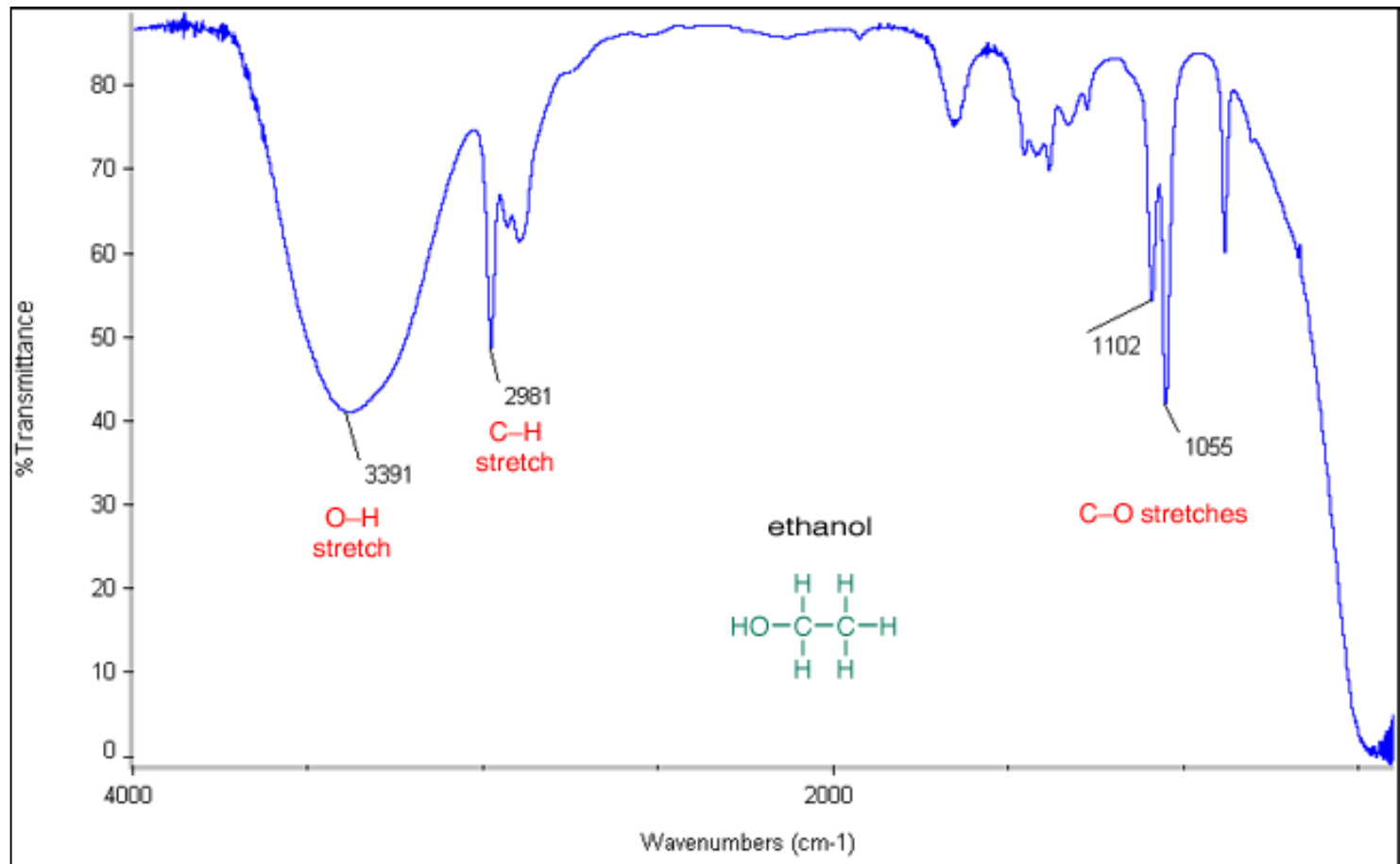
Exemples: alcane, alcène, alcyne



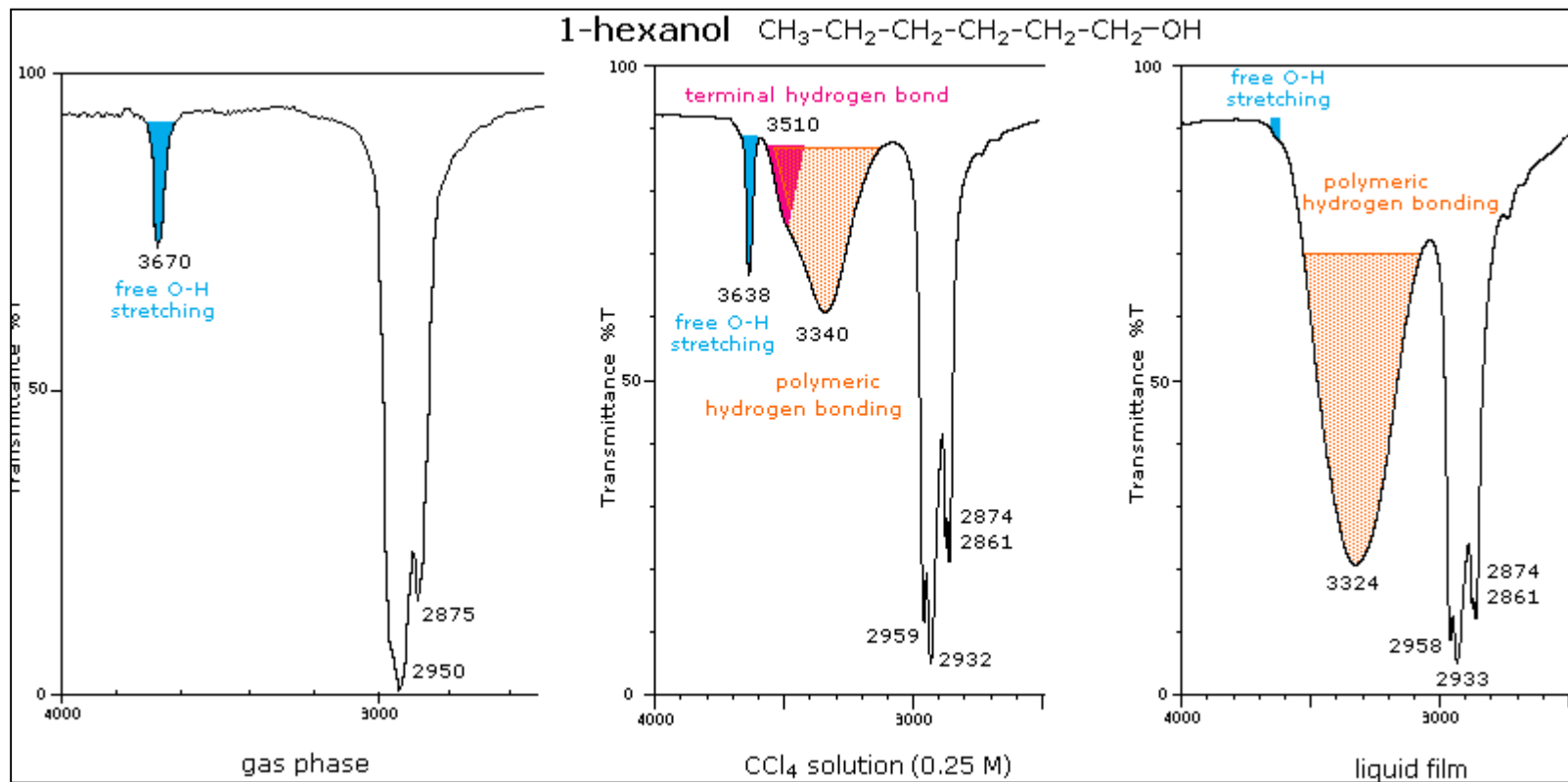
Exemples: toluène



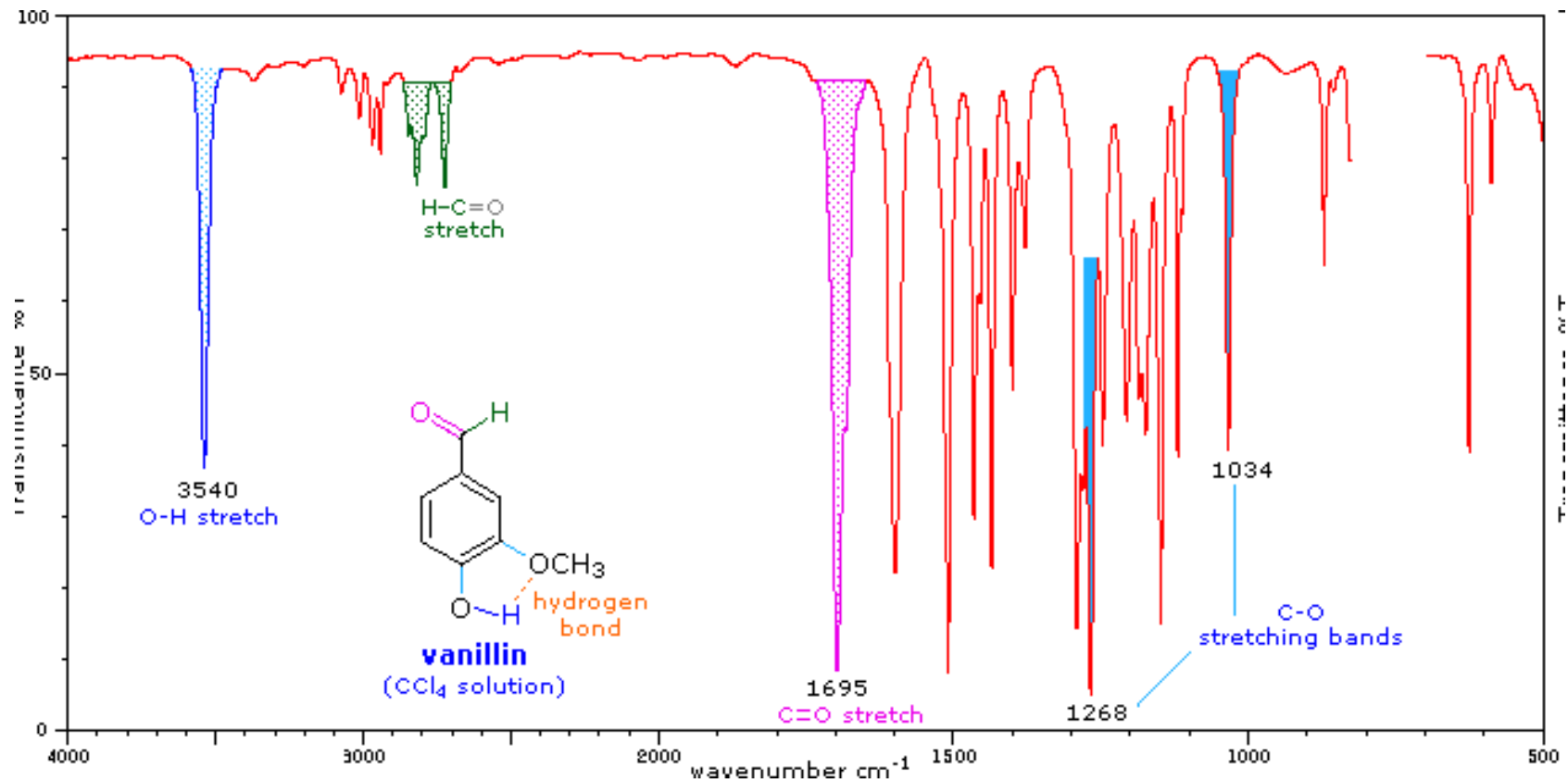
Exemples: éthanol



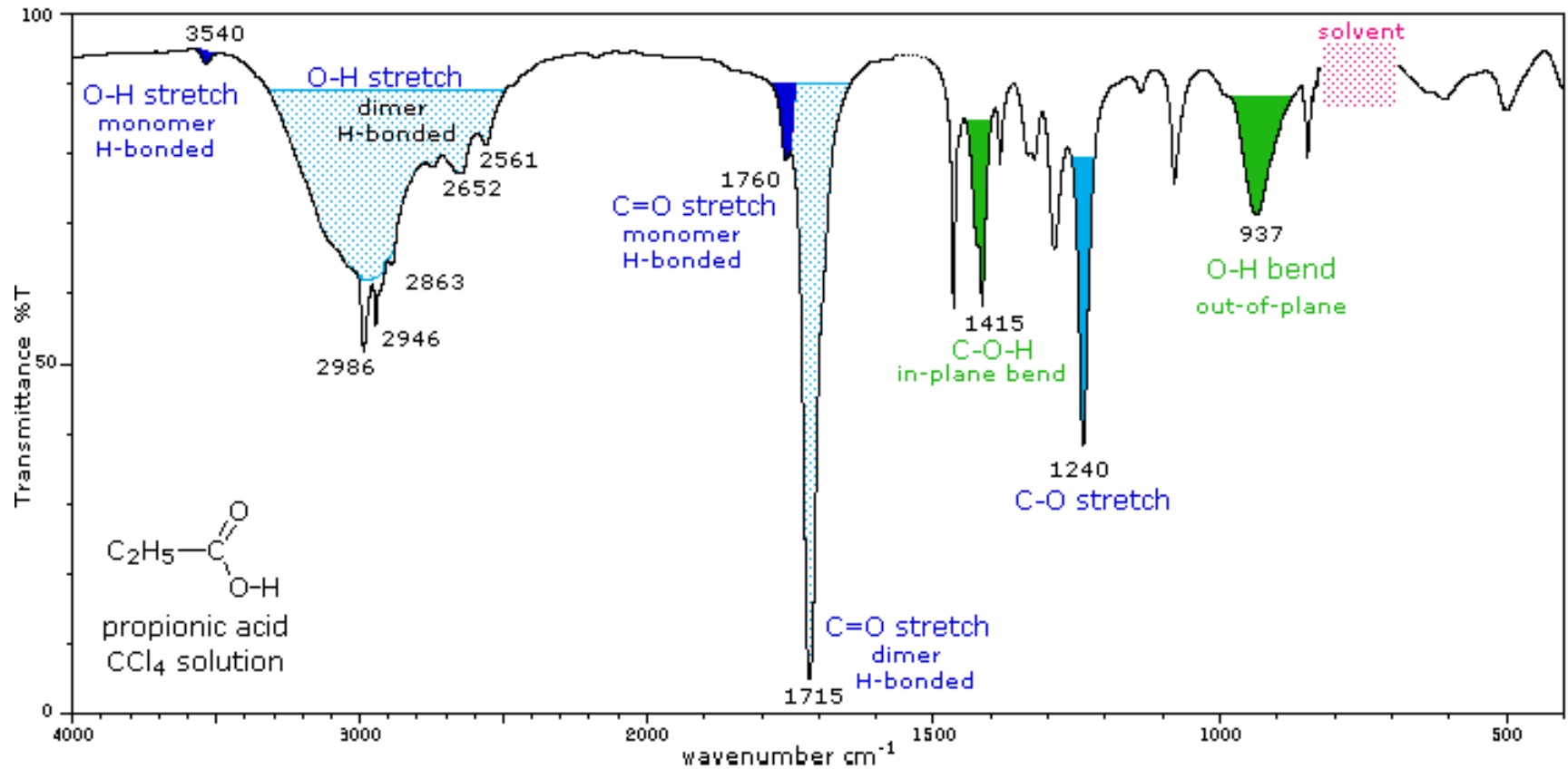
Exemples: hexanol



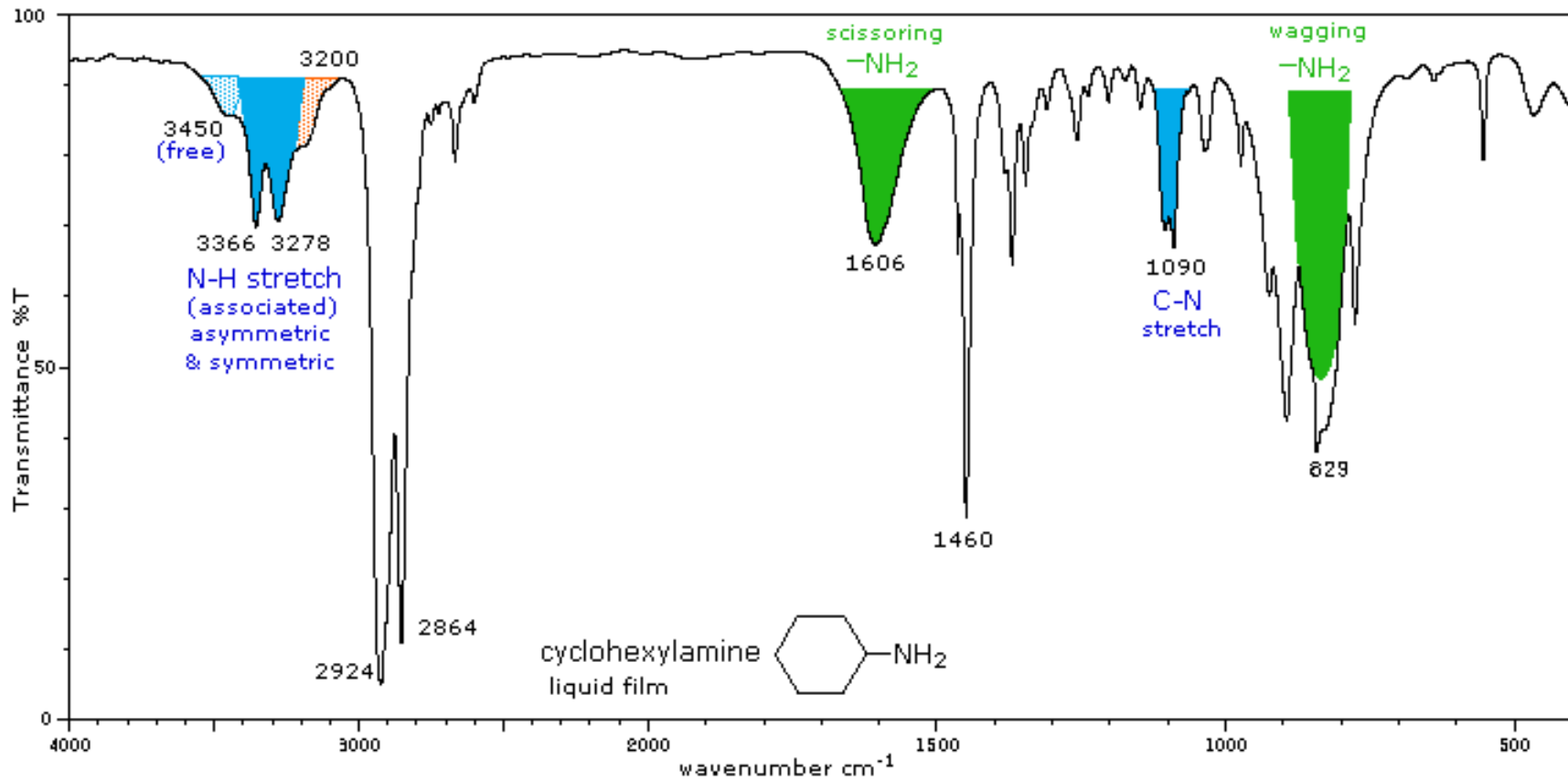
Exemples: vanilline



Exemples: acide propionique



Exemples: cyclohexamine



Les appareils de spectroscopie Infra-rouge

La spectrométrie du moyen infrarouge a débuté commercialement dans les années 40 avec des instruments type simple faisceau permettant un tracé manuel du spectre en transmission. Les spectromètres actuels se répartissent en deux catégories:

- les **appareils dispersifs** qui fonctionnent suivant le mode séquentiel et font appel à un monochromateur muni d'un réseau motorisé balayant la plage spectrale étudiée.

La particularité par rapport aux spectrophotomètres UV-VIS double faisceaux réside dans le fait que la cellule de mesure se situe entre la source et le monochromateur du fait de la faible énergie du rayonnement IR

-les **appareils à transformée de Fourier** (apparus vers 1970) réalisent une analyse simultanée de toute la bande spectrale à partir de mesures interférométriques.

Le monochromateur est remplacé par un **interféromètre de type Michelson**, placé cette fois entre la source et l'échantillon. Ces appareils ne contiennent pas d'éléments dispersifs, toutes les longueurs d'onde sont détectées et mesurées simultanément.

Sources

- Sources thermiques
- Diodes émettrices de lumière
- Lasers et diodes à laser

Lampes à tungstène/halogène 240-2500 nm (UV/visible/IR proche)

Source de Nernst constituée d'un bâtonnet (diamètre 3 mm sur 30 à 40 mm) d'un mélange d'oxyde de zirconium chauffé par une résistance électrique intérieure (MIR)

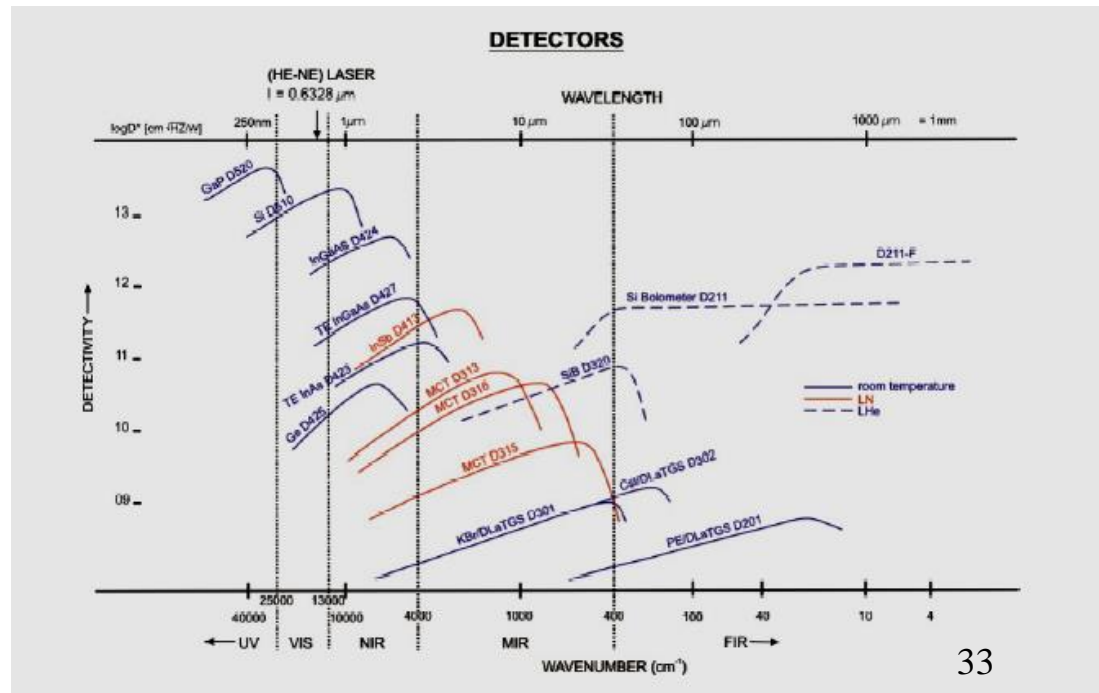
Source Globar (nom commercial glowing-bar) constituée d'un barreau de carbure de silicium (5 à 50 nm). Portée à 1500°C, elles dissipent une puissance de l'ordre d'une centaine de Watts en émettant dans un large domaine allant du visible à l'IR lointain 1 à 40 μm (MIR)



Détecteurs utilisés en spectroscopie IR

Détecteurs de chaleur

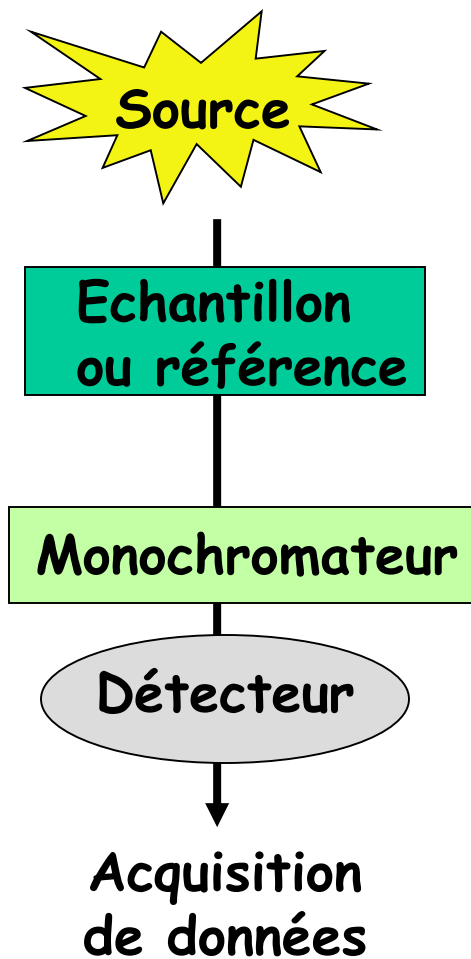
Type	Domaine de longueur d'onde (nm)	Réponse
Thermocouples	600-20 000	Tension
Bolomètres	600-20 000	Variation de résistance
Cellules pneumatiques	600-40 000	Pression de gaz
Cellules pyroélectriques	1000-20 000	Courant



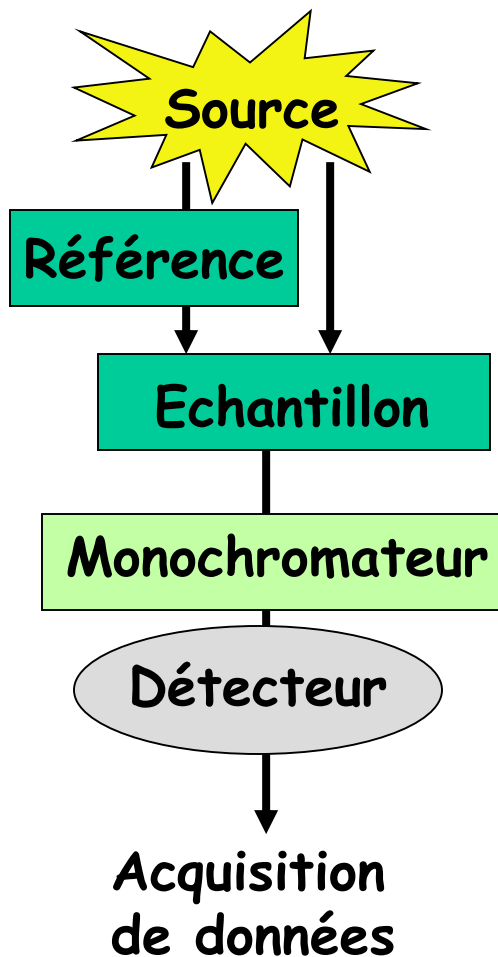
- Détecteurs thermiques (DTGS)
Sulfate de triglycine deutérié

- Détecteurs quantiques (MCT)
Tellurure de mercure dopé au cadmium

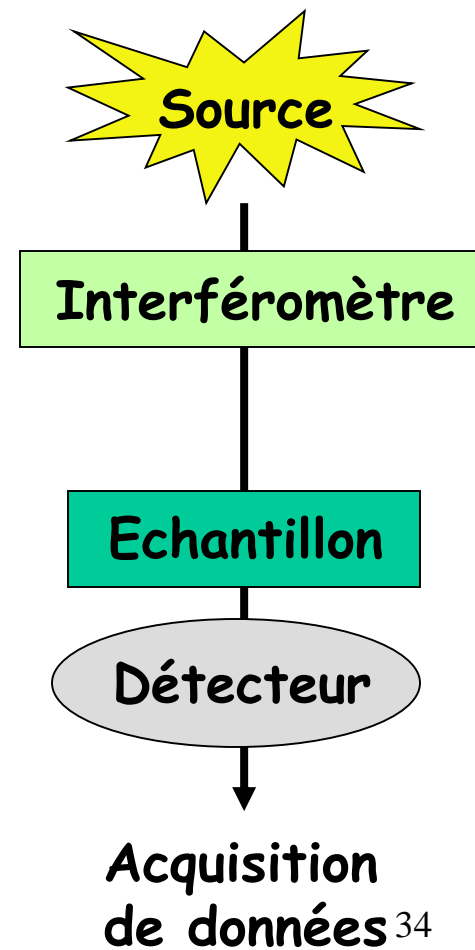
Modèle simple faisceau



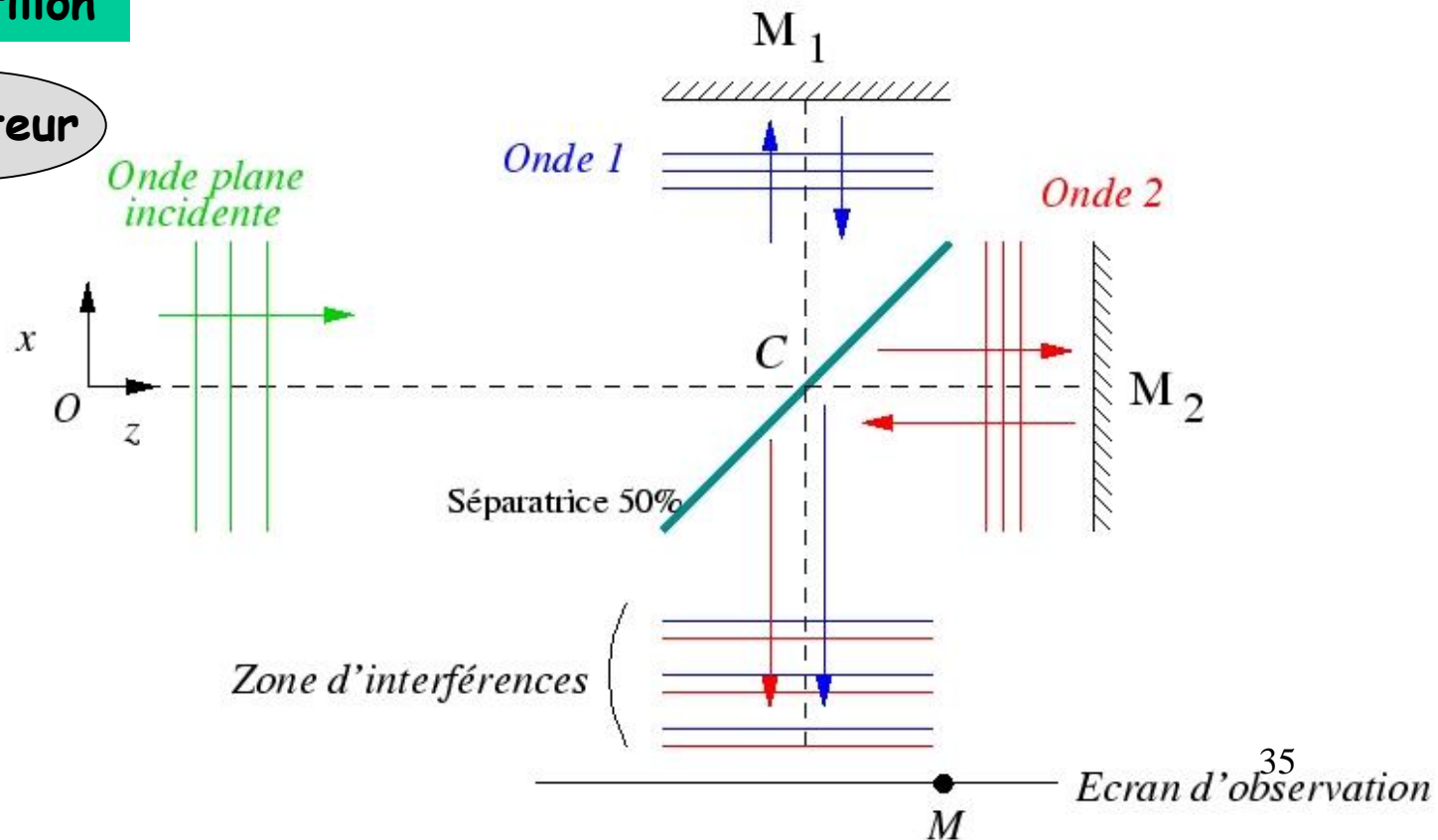
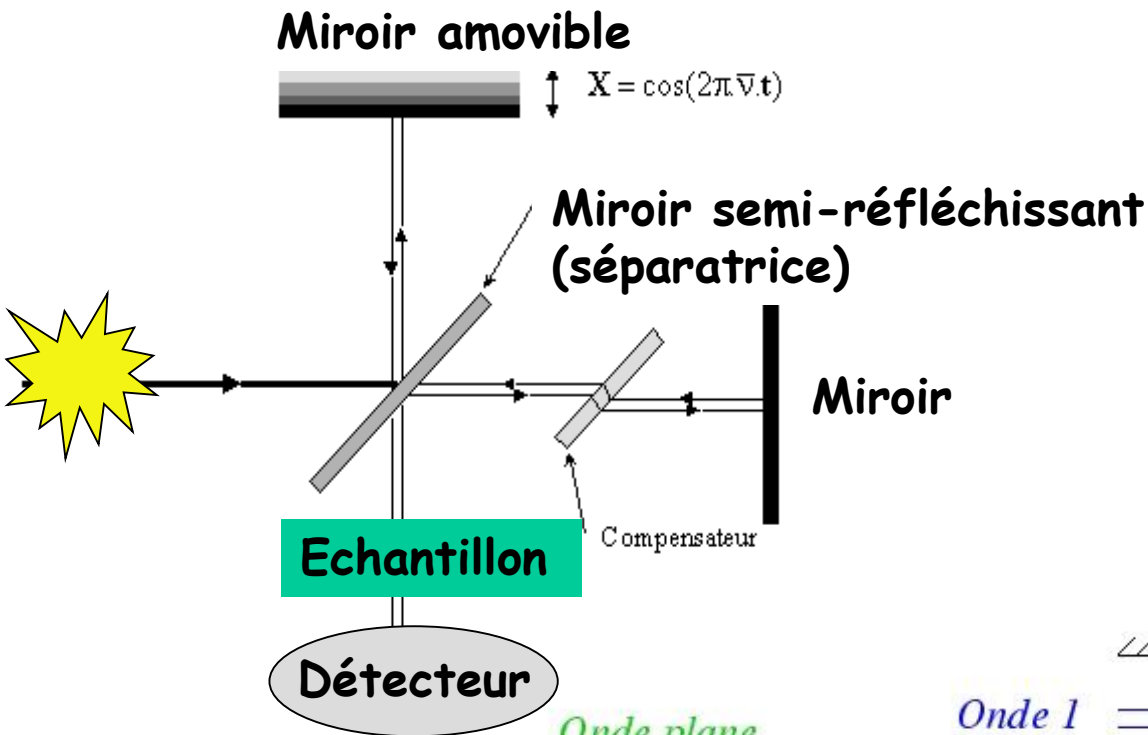
Modèle double faisceau



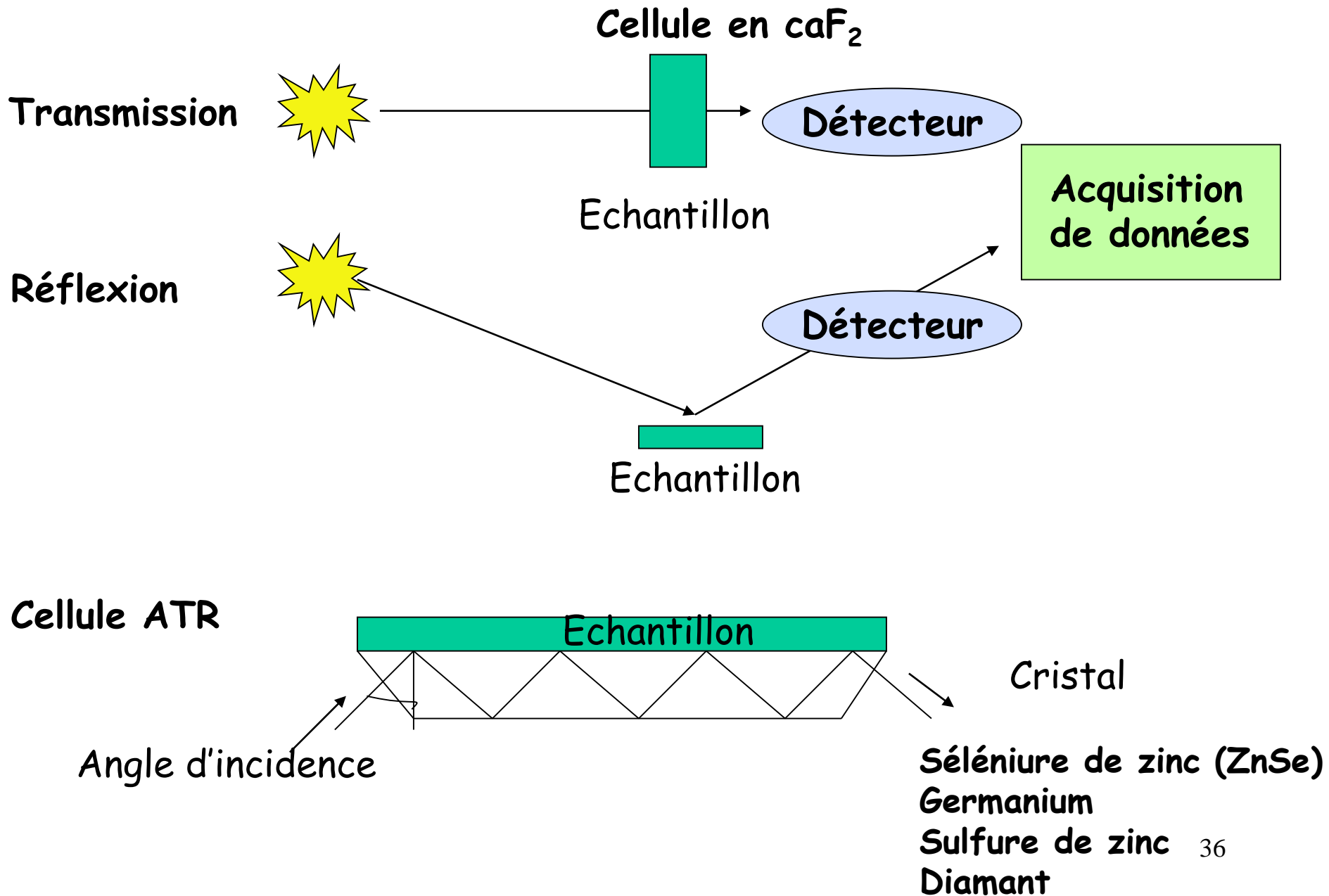
Modèle simple faisceau à transformé de fourier



Interféromètre de Michelson



Principales méthodes de mesures



Cellules de mesure

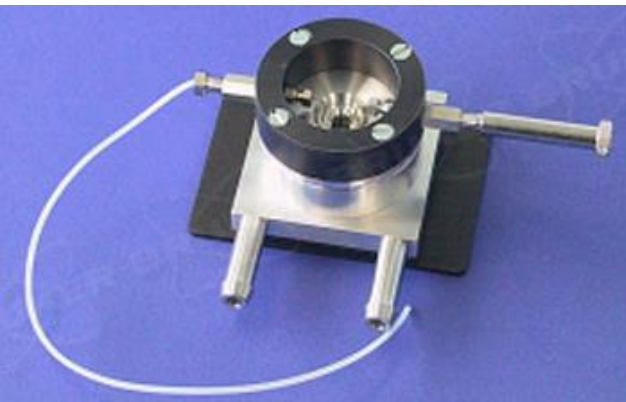


- F 140-1 quartz
- F 140-3 CaF₂
- F 140-4 NaCl
- F 140-5 Kbr
- F 140-6 KRS-5
- F 140-7 Csl
- F 140-9 Polyethylene
- F 140-11 ZnSe
- F 140-13 AgCl
- F 140-14 AgBr

ZnSe



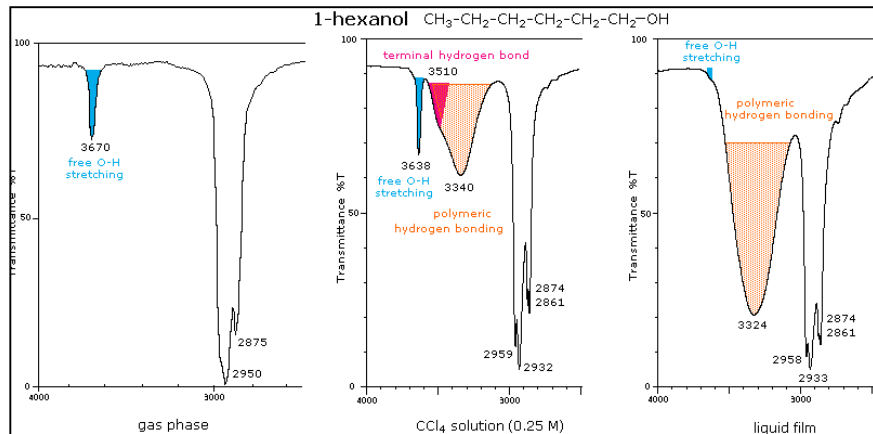
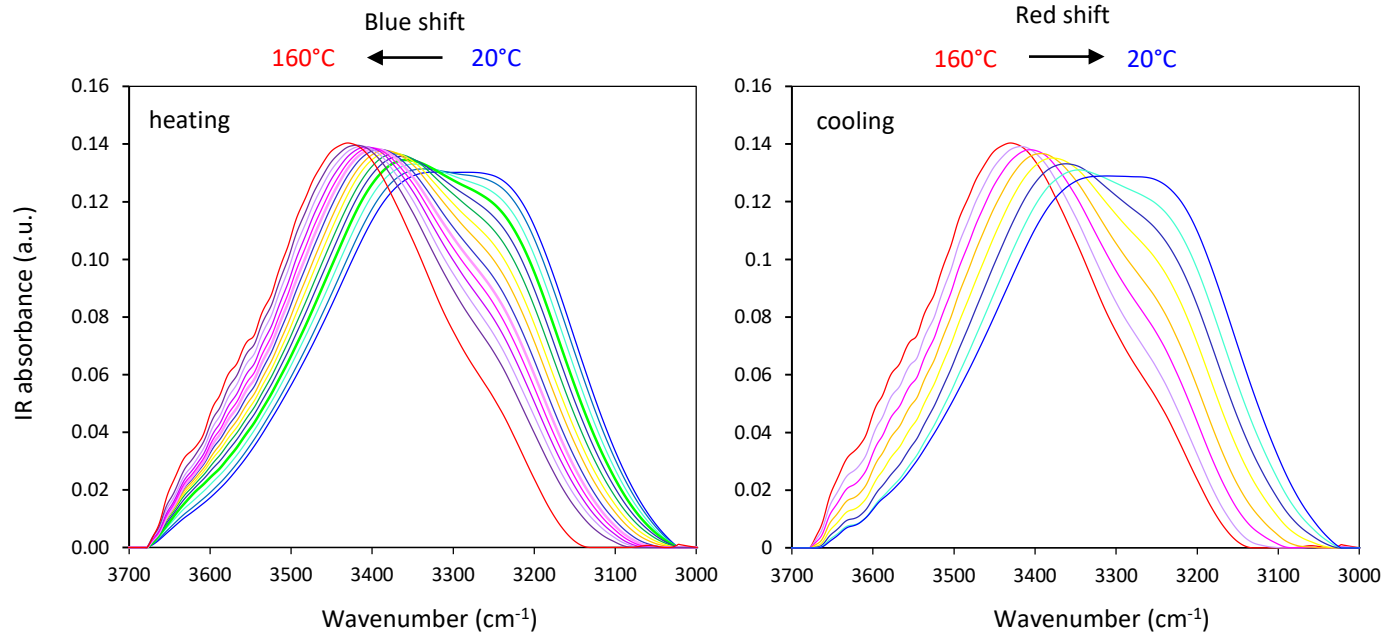
- KBr
- CaF₂
- BaF₂
- Csl
- KRS-5
- Quartz
- ZnSe
- Si



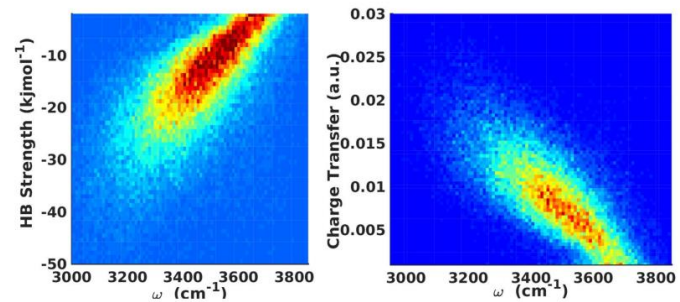
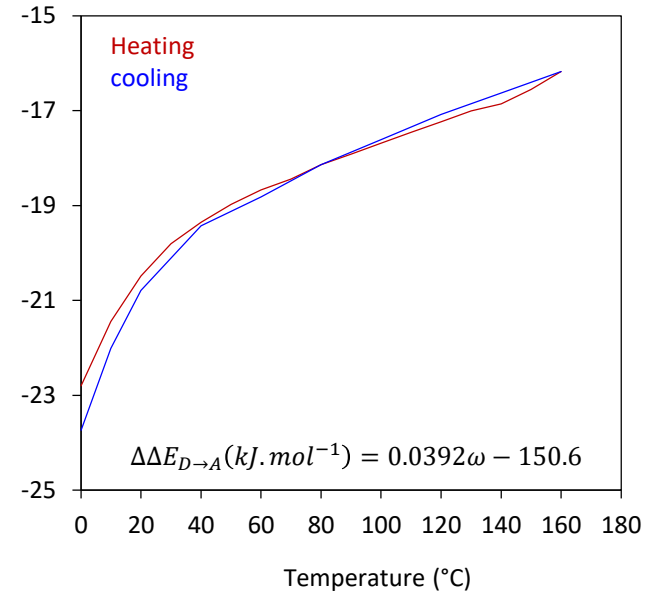
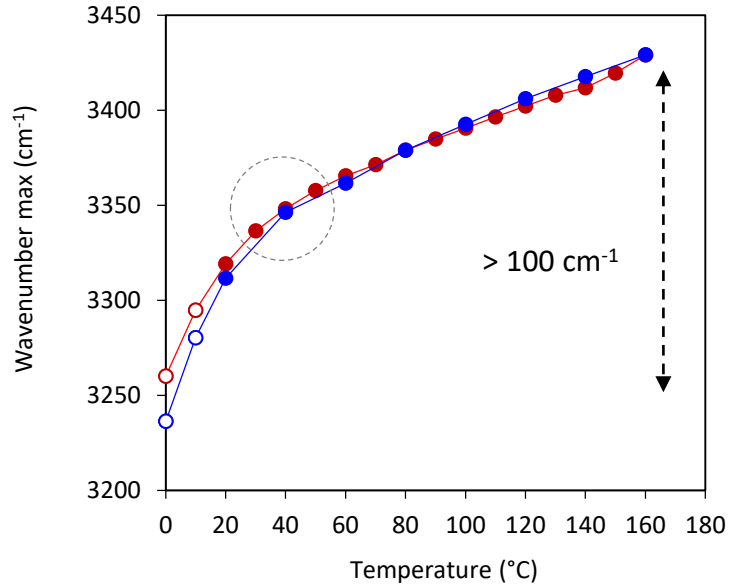
Spectroscopie FTIR
appliquée à l'étude des protéines
et de leur hydratation

Spectroscopie FTIR de l'eau

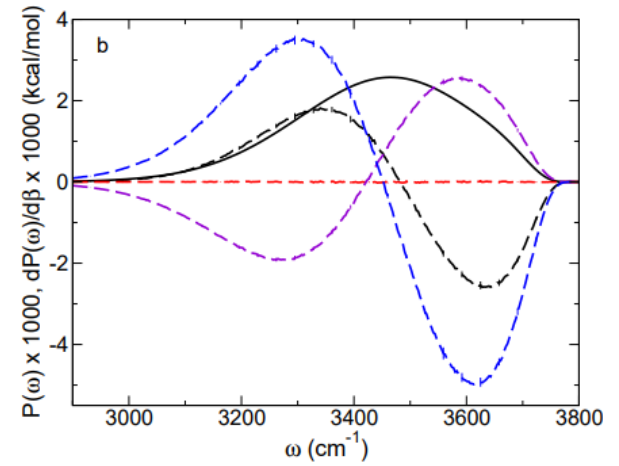
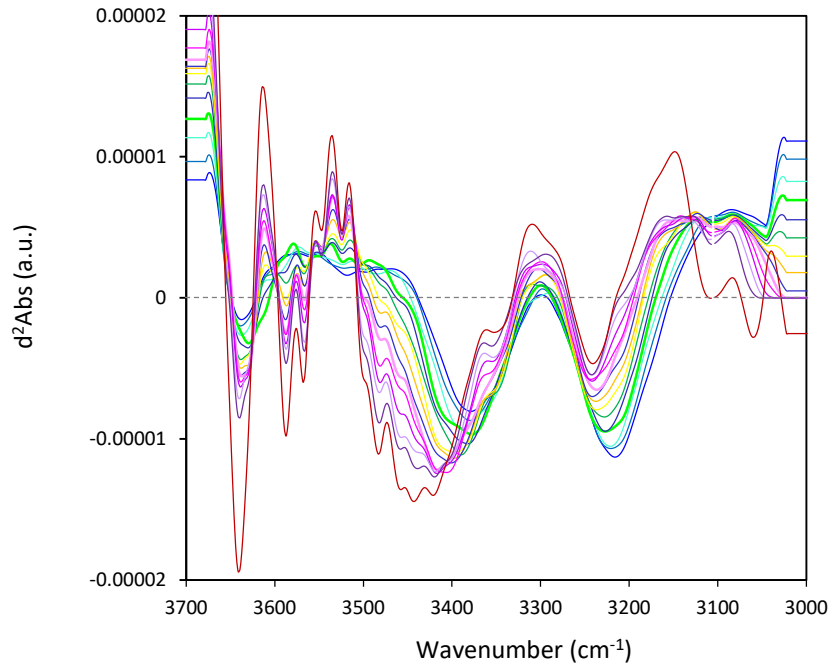
Sensibilité thermique de l'eau



Sensibilité thermique de l'eau

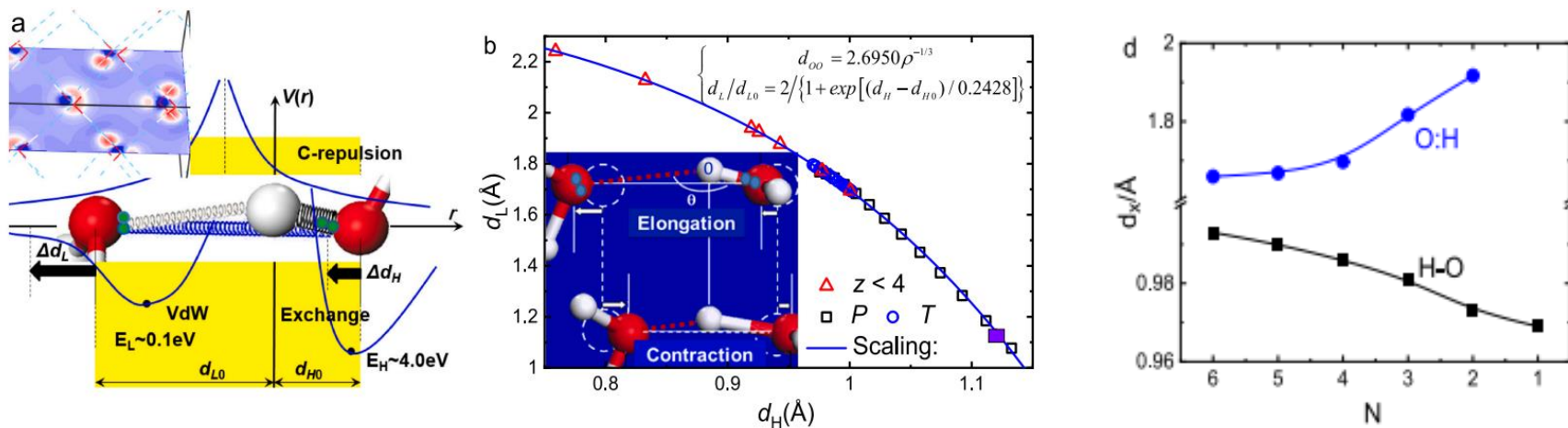


Sensibilité thermique de l'eau



Frequency distribution of HOD in D_2O IR spectrum (solid black) along with the total derivative (dashed black) and the contributions to the derivative from the kinetic (dashed red), Lennard-Jones (dashed violet) and Coulombic (dashed blue) energies.

The Sun's quantum mechanical model of water – Hydrogen bond



$\Delta V \sim 10\%$

Fig. 1]. O:H – O bond coupling interactions and segmental length cooperativity. (a) The O–O repulsion couples the intermolecular O:H nonbond (vdW) and the intramolecular H–O bond (exchange) interactions with the inset counterplot of charge localization at site of oxygen for the hcp(0001) ice. (b) The scaling relation for mechanical compression (P), thermal excitation (T), molecular undercoordination (z), and electrostatic polarization (ϵ) induced O:H–O segmental length cooperativity (inset b) with H being fixed as the reference of coordination origin to which O atoms dislocate during perturbation (reprinted with Copyright permission from [41,43]).

Sensibilité thermique de l'eau

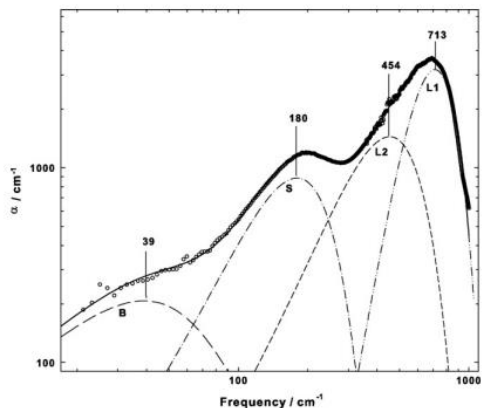


Fig. 4. Absorption spectra of distilled water at 20.0 °C in the frequency region between 20 cm⁻¹ and 1000 cm⁻¹. Open circles are experimental data. These were fit

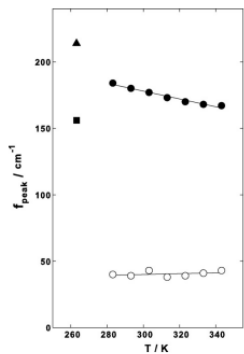


Fig. 6. Peak frequency against absolute temperature. Closed circles are peak frequencies for the S-band in water. Open circles are for the S-band in water. A closed triangle and a closed square are for two peaks of S-band in ice. Solid lines were calculation results of linear regression.

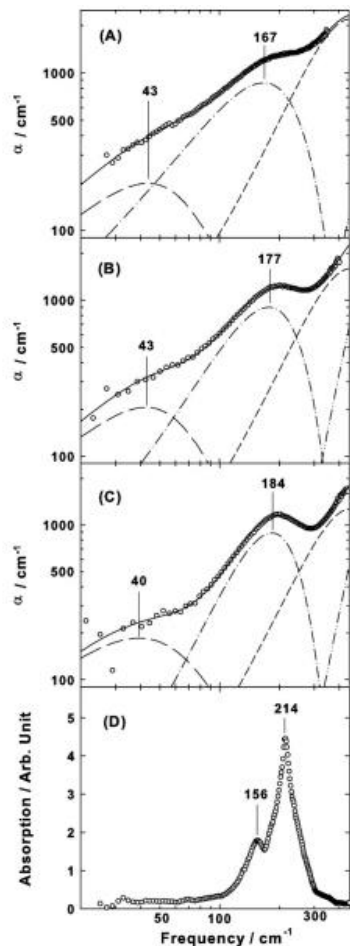
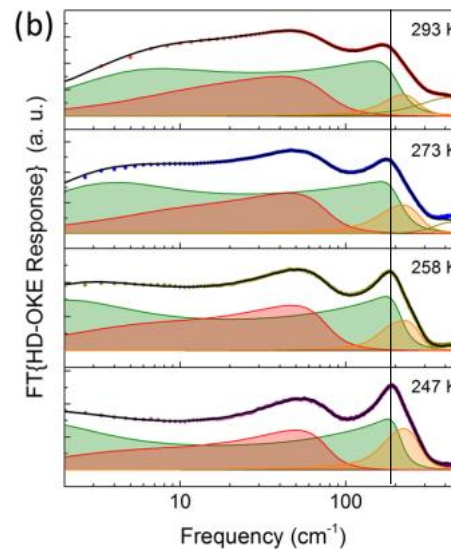
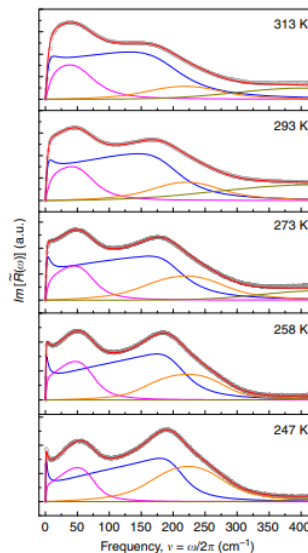


Fig. 5. Far infrared spectra of distilled water and ice. (A) Water at 70.0 °C, (B) 30.0 °C (C) 10.0 °C and (D) ice at -10.0 °C. Open circles are experimental data. A dash li a dash dot line, and a short dash line were separated peaks by the curve fit procedure. Solid line is a sum of these peaks.



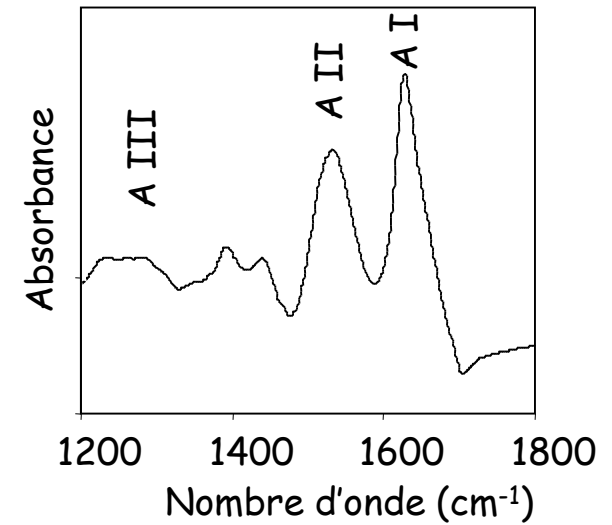
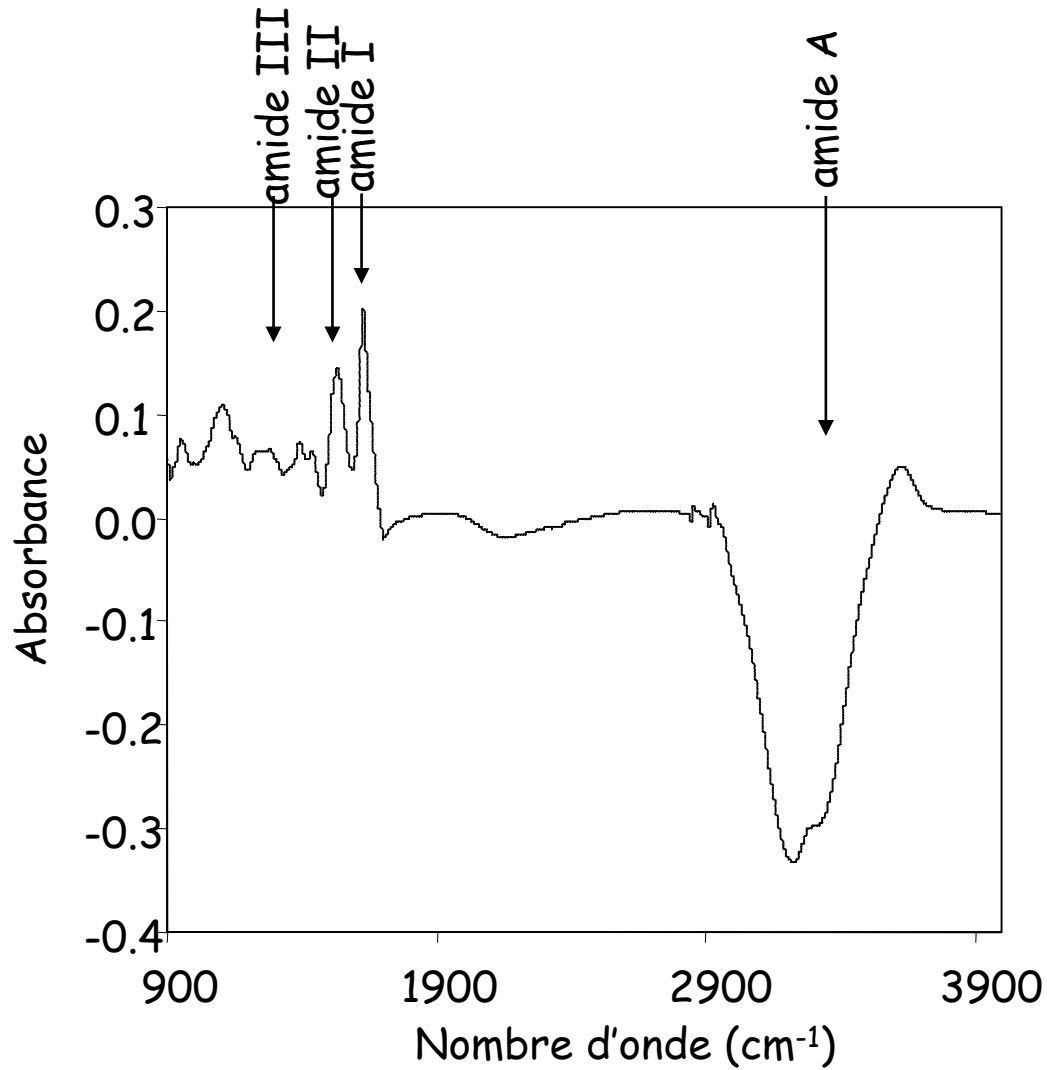
F. Perakis, L. De Marco, A. Shalit, F. Tang, Z.R. Kann, T.D. Kühne, R. Torre, M. Bonn, Y. Nagata, Vibrational spectroscopy and dynamics of water, Chem. Rev. 116, 2016, 7590–7607.



A. Taschin, P. Bartolini, R. Eramo, R. Righini, R. Torre, Evidence of two distinct local structures of water from ambient to supercooled conditions, Nature Comm. 4, 2013, 2401.

Spectroscopie FTIR des protéines hydratées

Spectre d'absorbance d'une protéine: la β -lactoglobuline



Bandes amides de protéines dans le moyen infrarouge

La liaison peptidique

Mode	Fréquence (cm ⁻¹)	Distribution de l'énergie potentielle (%): contributions > 5%	
Amide I	~1655	Elongation C-O	85
		Elongation C-N	15
		Déformation C-C-N	11
Amide II	~1560	Balancement N-H	49
		Elongation C-N	33
		Balancement C-O	12
		Elongation C-C	10
		Elongation N-Ca	9
Amide III	~1300	Balancement N-H	52
		Elongation C-C	18
		Elongation C-N	14
		Balancement C-O	11
Amide A	~3300	Elongation N-H	95
Amide V	~660	Torsion C-N	60
		Balancement N-H	30

Bandes amides de protéines dans le moyen infrarouge

Les chaînes latérales

Acide aminé	Fréquence (cm ⁻¹)	Absorbance (l/mol/cm)
Asp-COO ⁻	1584	820
-COOH	1713	290
Glu-COO ⁻	1567	830
Glu-COOH	1706	280
Asn-C=O	1648	570
Gln-C=O	1658	550
Arg-CN ₃ ⁺ H ₅	1608	500
	1586	460
Tyr-OH	1615	500
	1515	460
-O ⁻	1603	350
	1500	650

Exemples d'application 1:

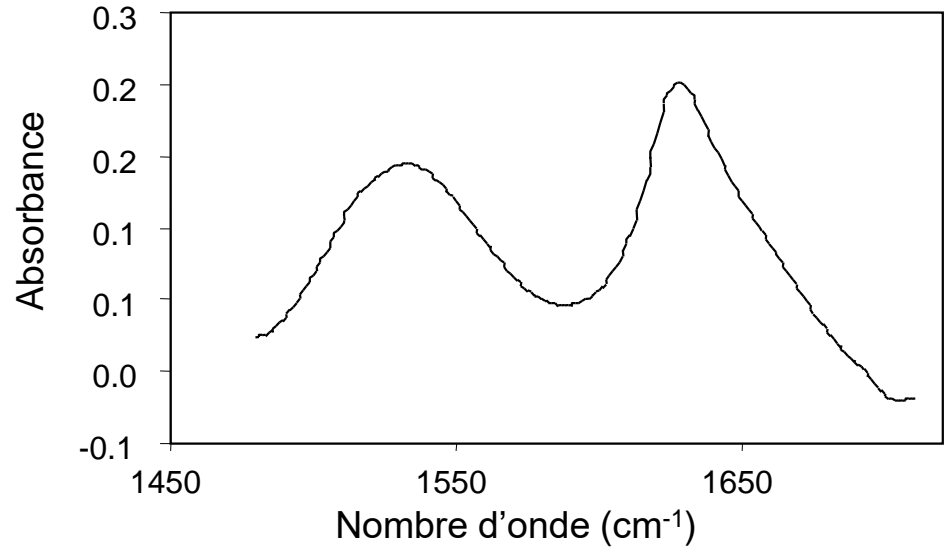
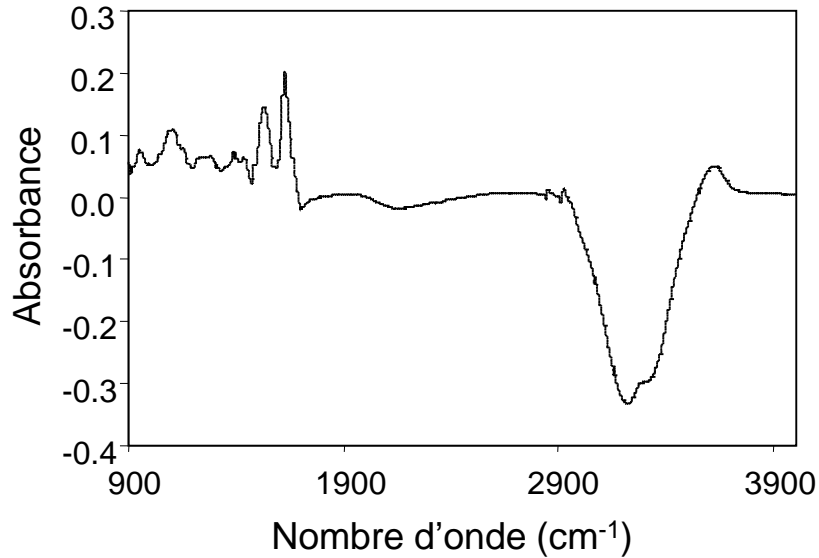
Etude de la dénaturation/agrégation
thermique d'une protéine globulaire

Structures secondaires et fréquences de vibration

Structure	Amide I frequency (cm ⁻¹)
Side chain vibrations	1600-1610
Intermolecular β -sheet	1616-1624
Exposed β -strands	1628-1632
β -sheet (antiparallel)	1634-1640
Unordered	1640-1650
α -helix	1650-1660
Turns/ 3_{10} -helix	1660-1670
Turns	1665-1685
β -sheet (antiparallel)	1685-1695
Exposed COOH	1700-1720

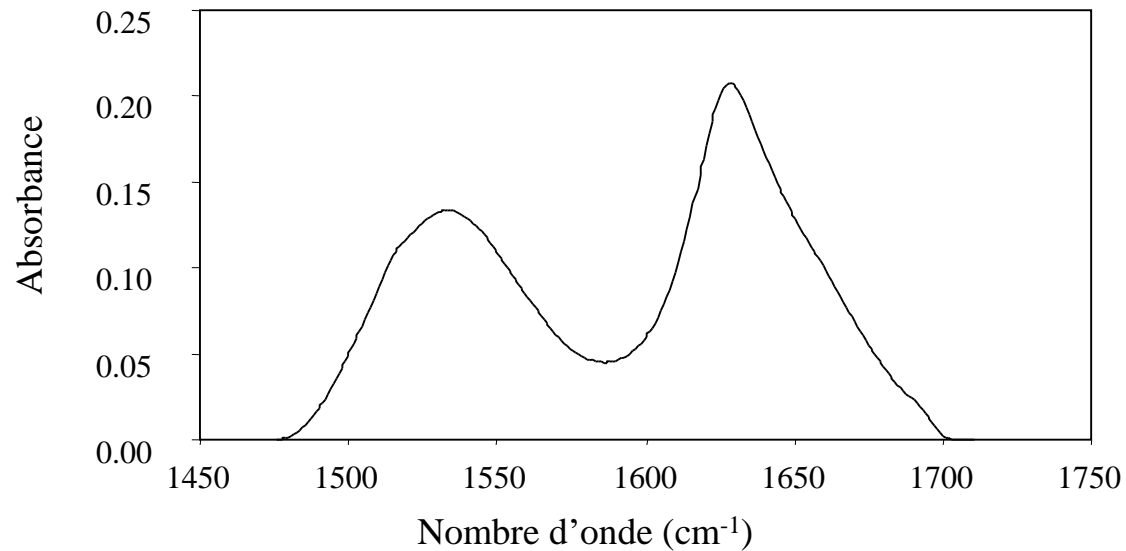
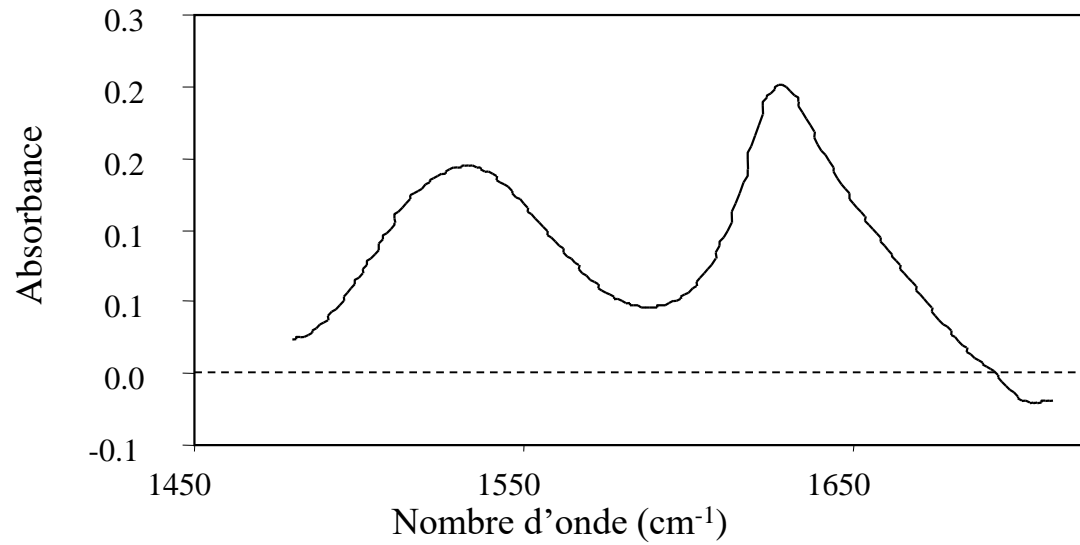
NB: Dépend de la présence et du type de solvant aqueux

Traitements des données FTIR

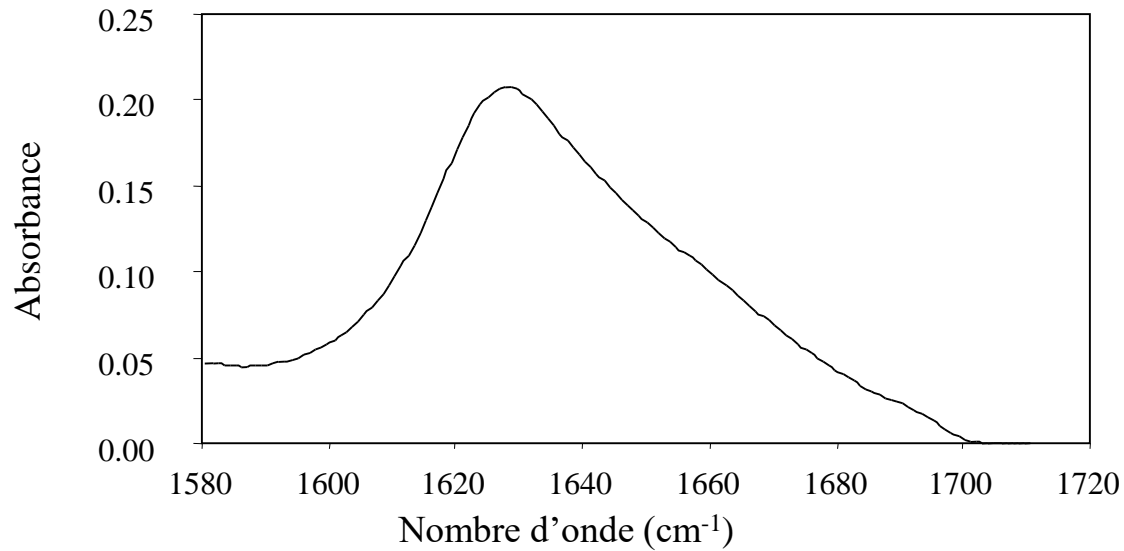


1. Lissage (Savitsky-Golay 9 ou 13 points)
2. Coupure

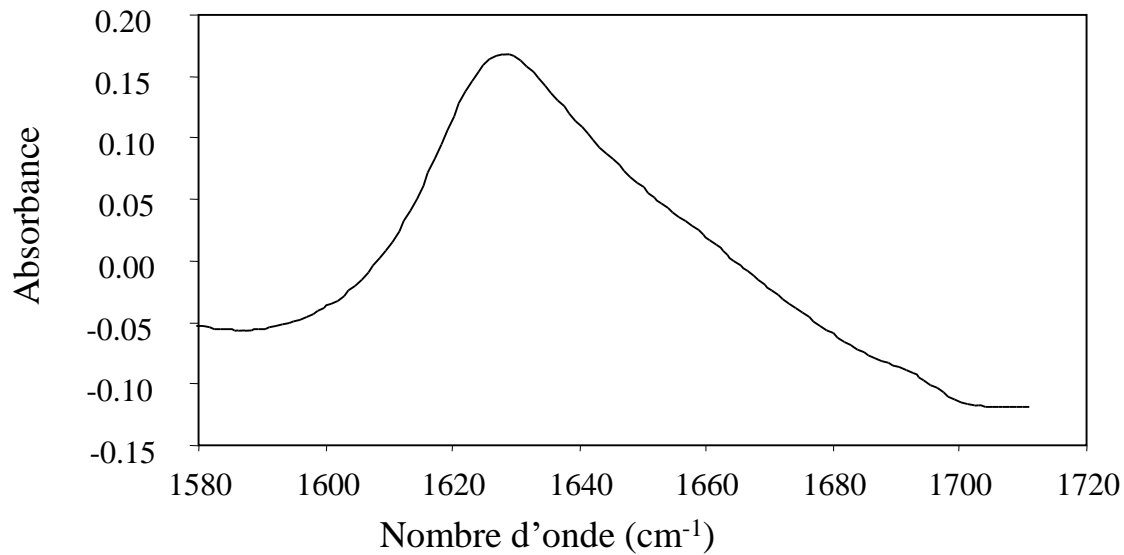
3. Correction de ligne de base

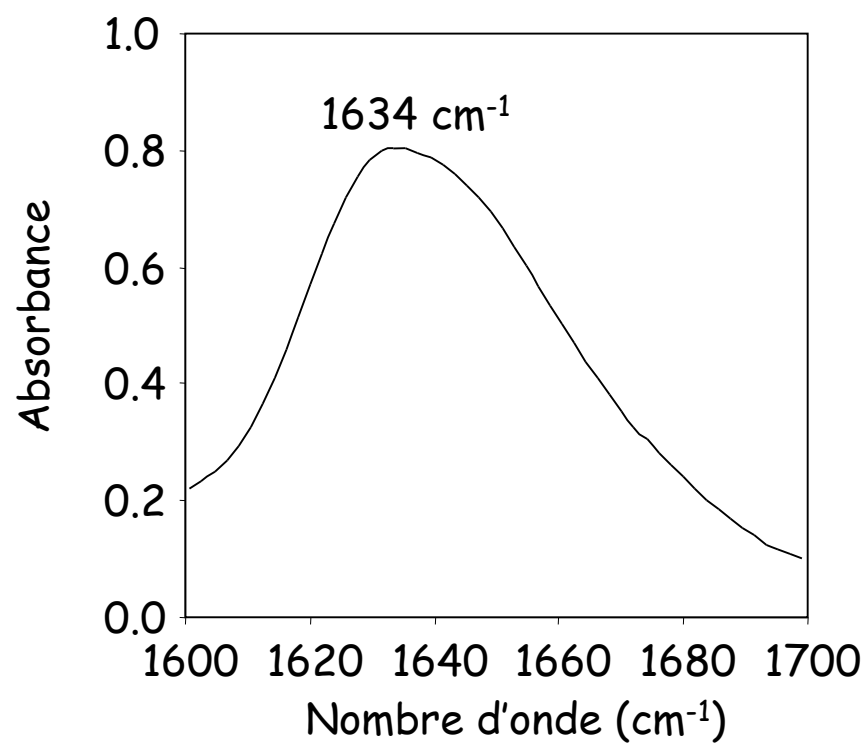


4. Coupure



5. Normalisation



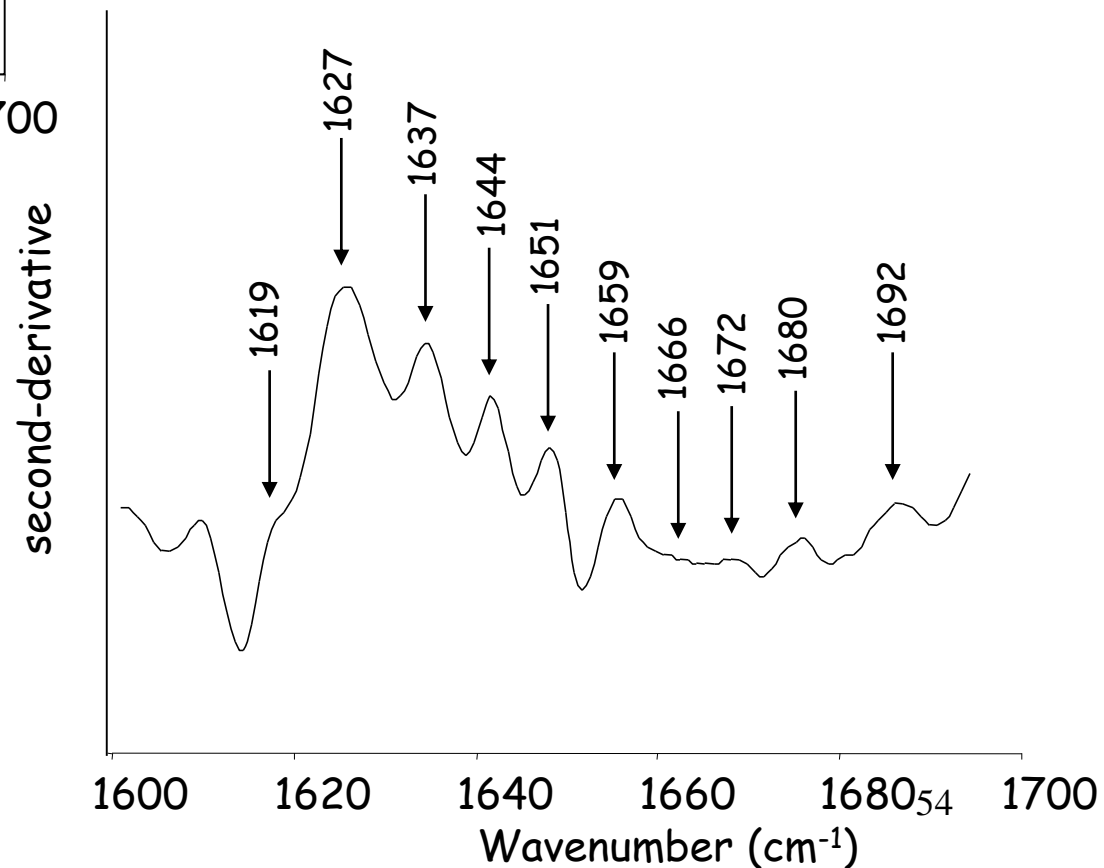


(Edwards et al., 2002)

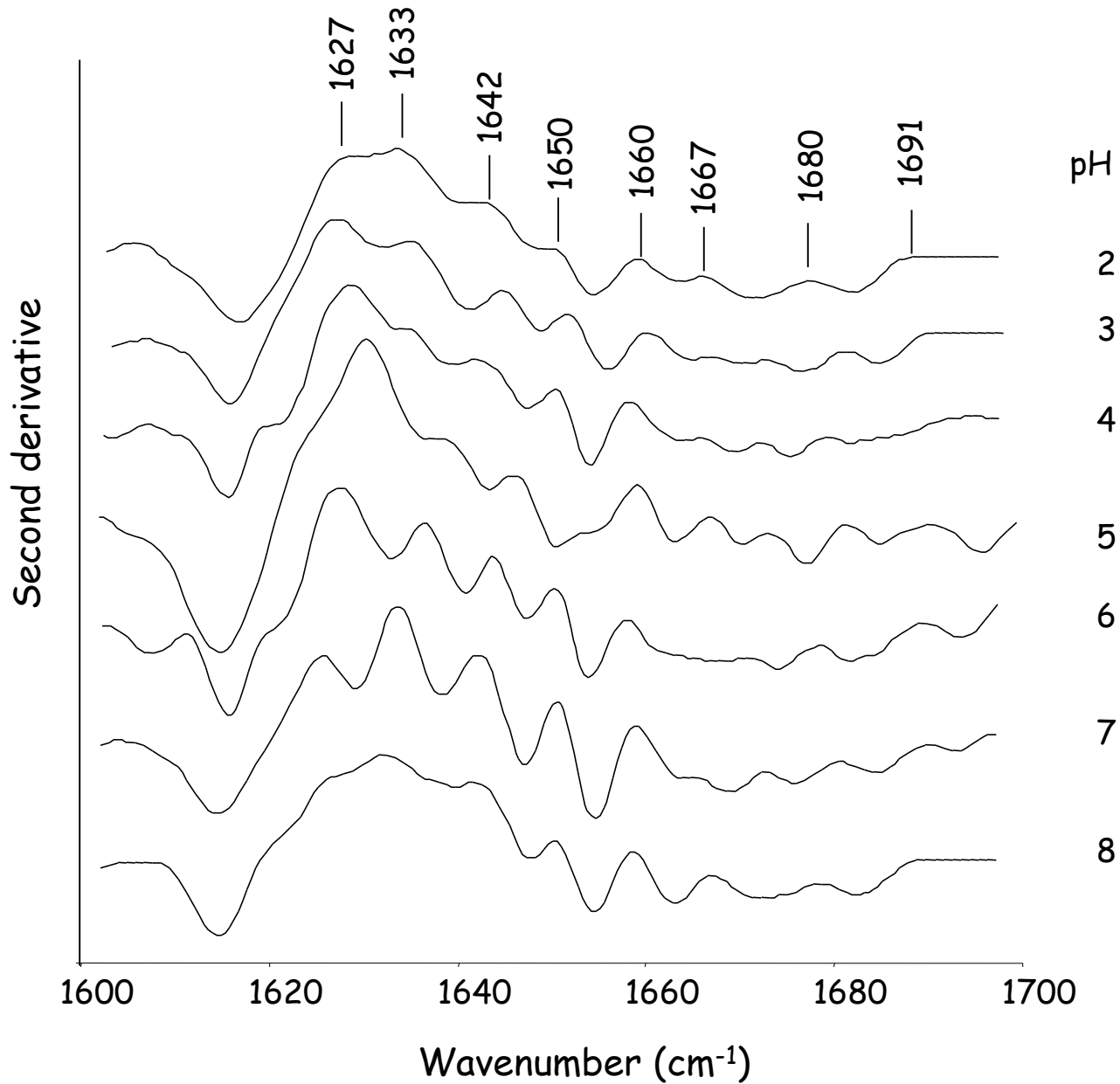
Bande amide I

β -lactoglobuline, pH 6, 1wt%

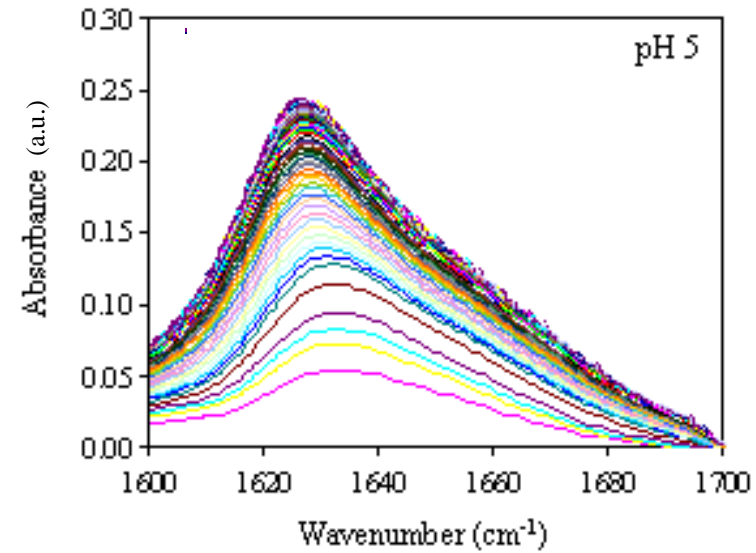
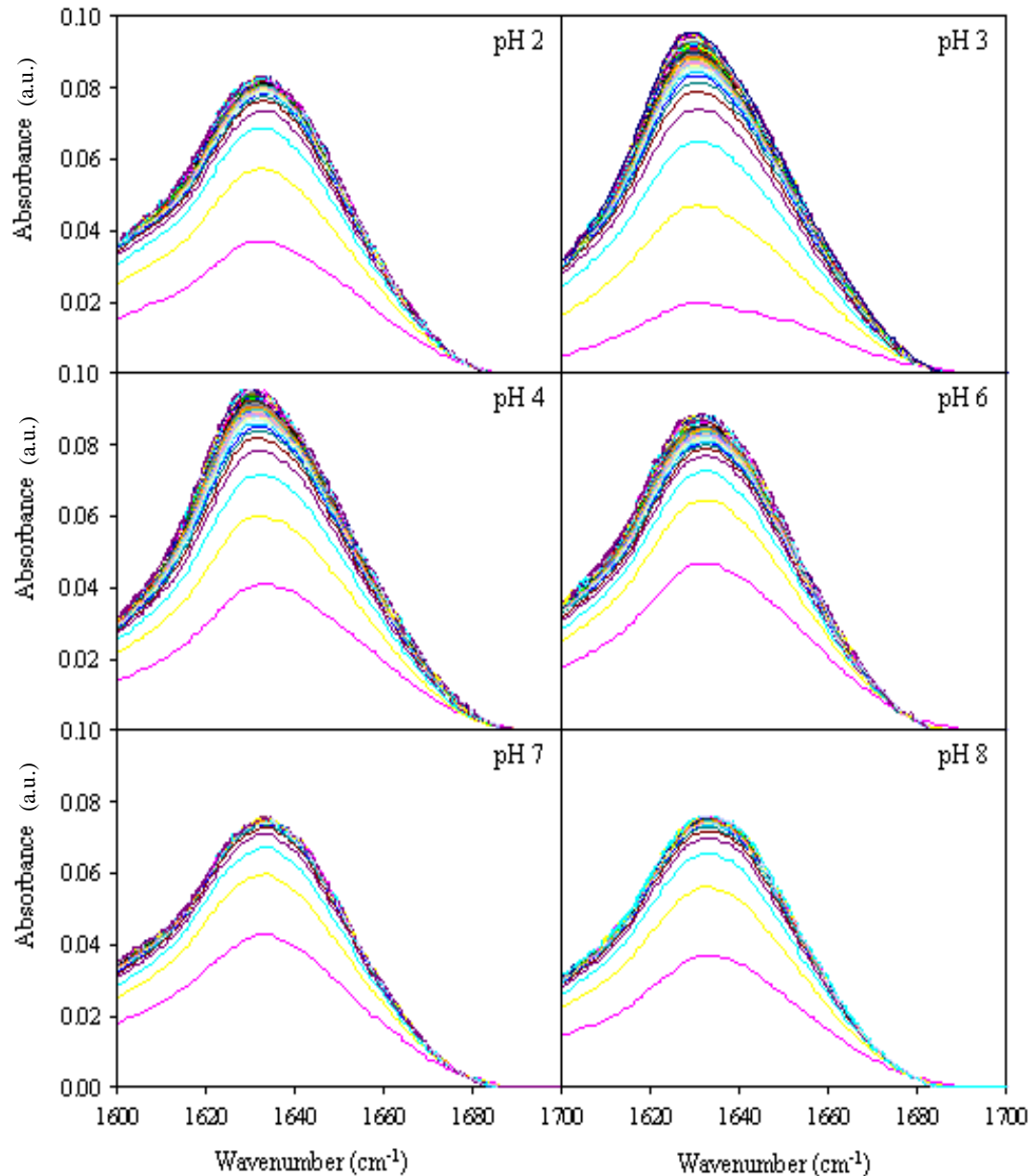
Spectre dérivé: signature spectrale de la conformation de la protéine



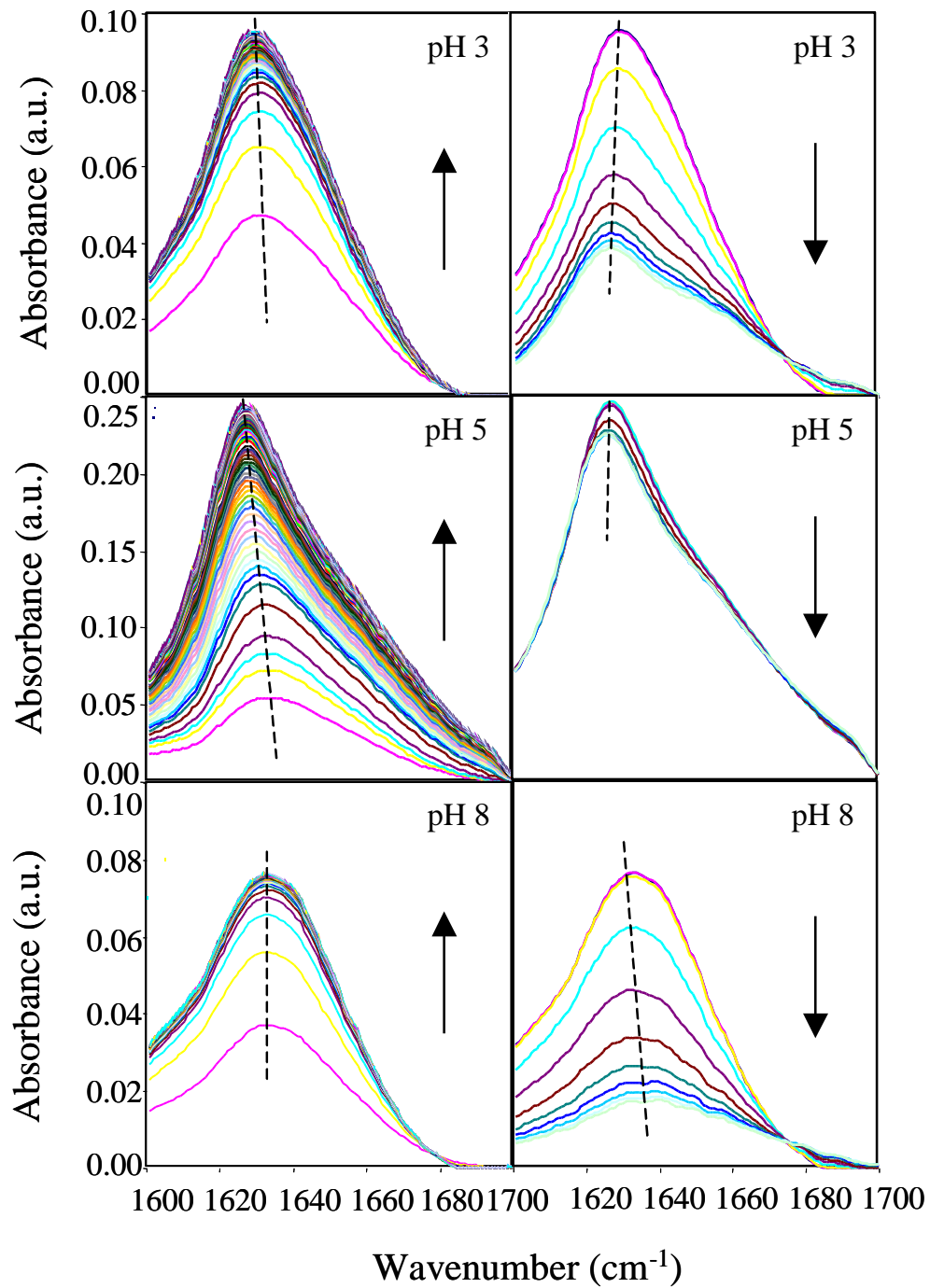
Effet du pH sur la conformation de la β -lactoglobuline: dérivée seconde

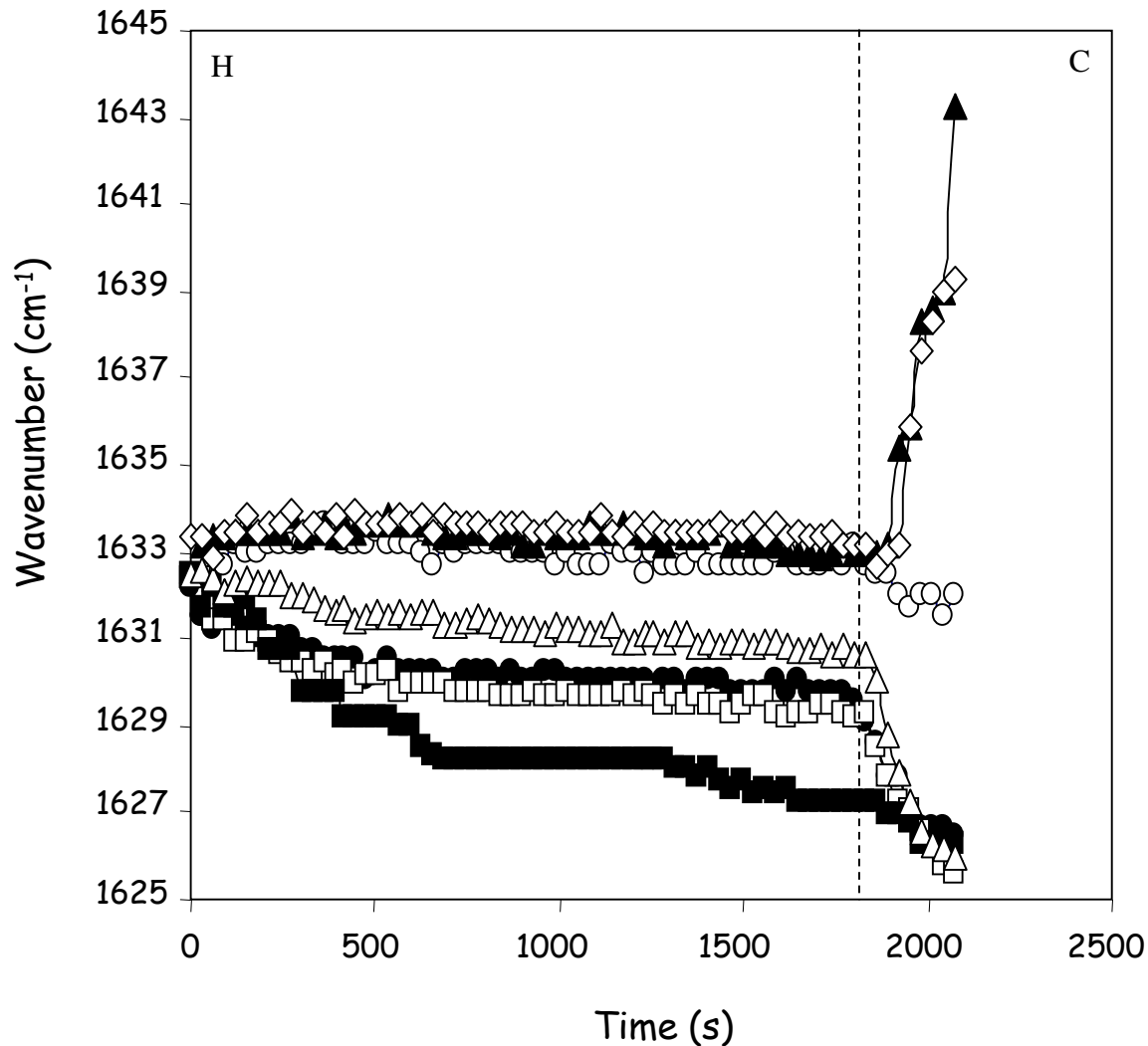


Effet de la température et du pH sur la dénaturation/agrégation de la β -lactoglobuline



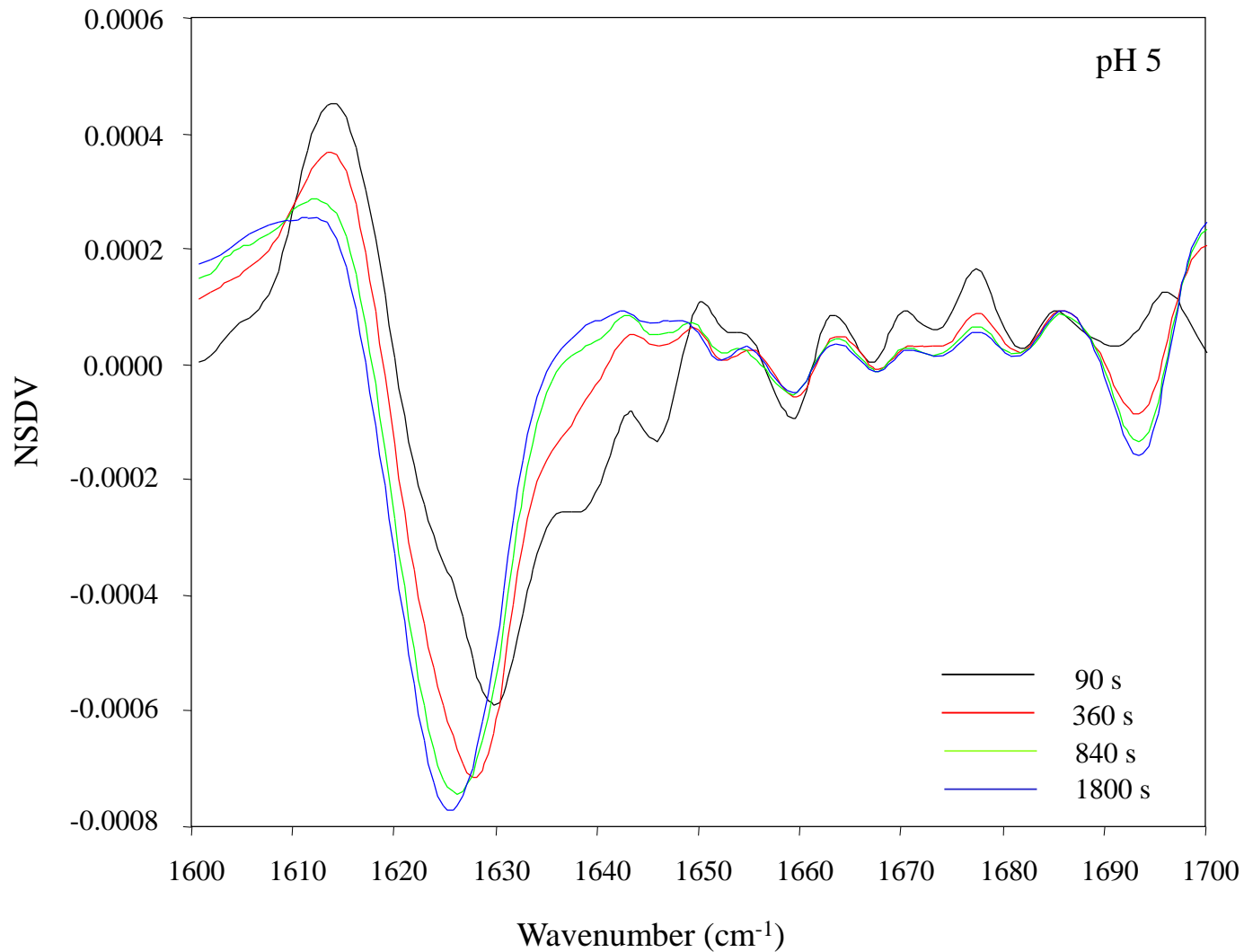
Température:
cycle 85°C 30 min - 25°C 10 min



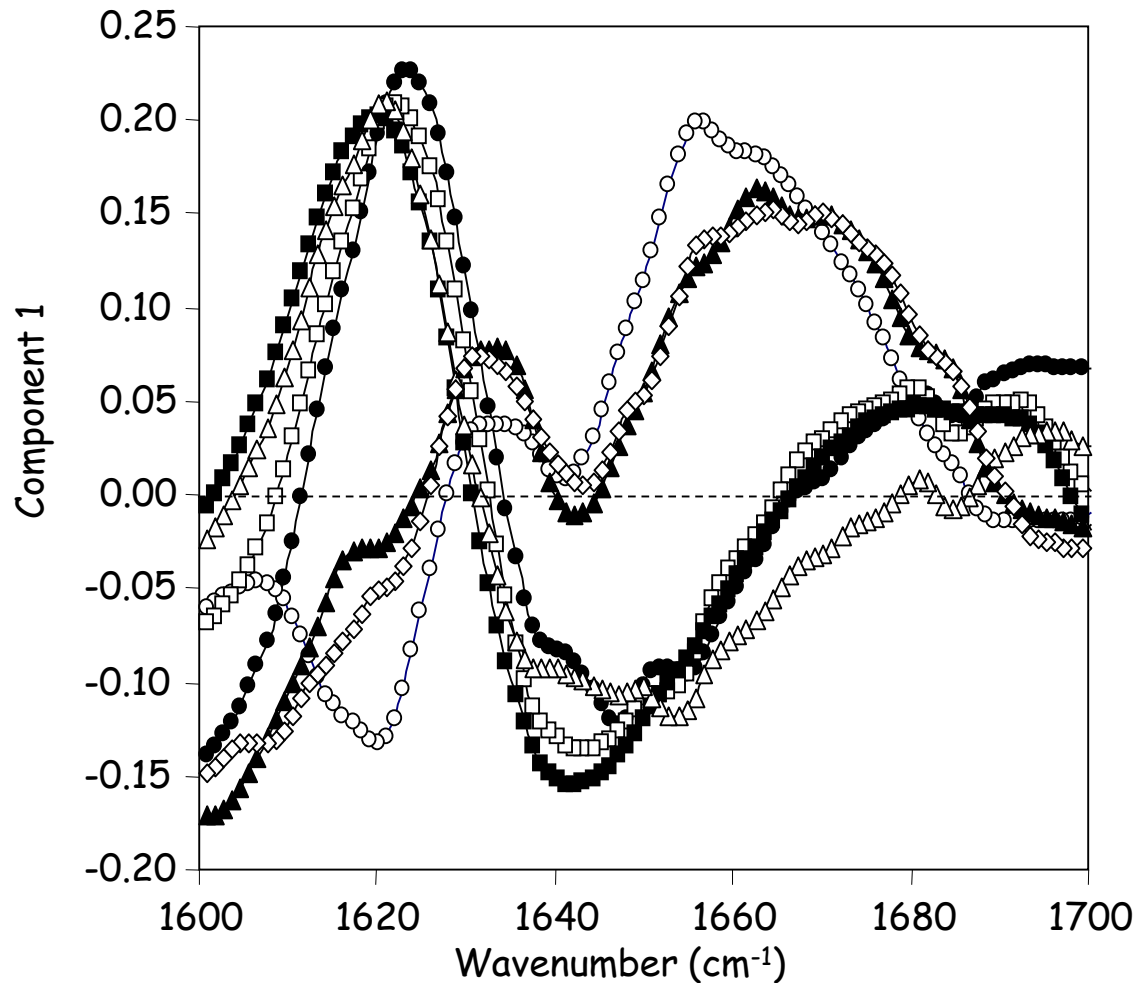


Temporal evolution of the wavenumber corresponding to the absorbance maximum during heating at 85°C (H) and cooling at 25°C (C) of BLG-HCl dispersions at 1 wt% total protein concentration and pH 2 (○), 3 (●), 4 (□), 5 (■), 6 (△), 7 (▲) and 8 (◇).

Cinétiques 2D : Effet du chauffage sur la conformation de la β -lactoglobuline

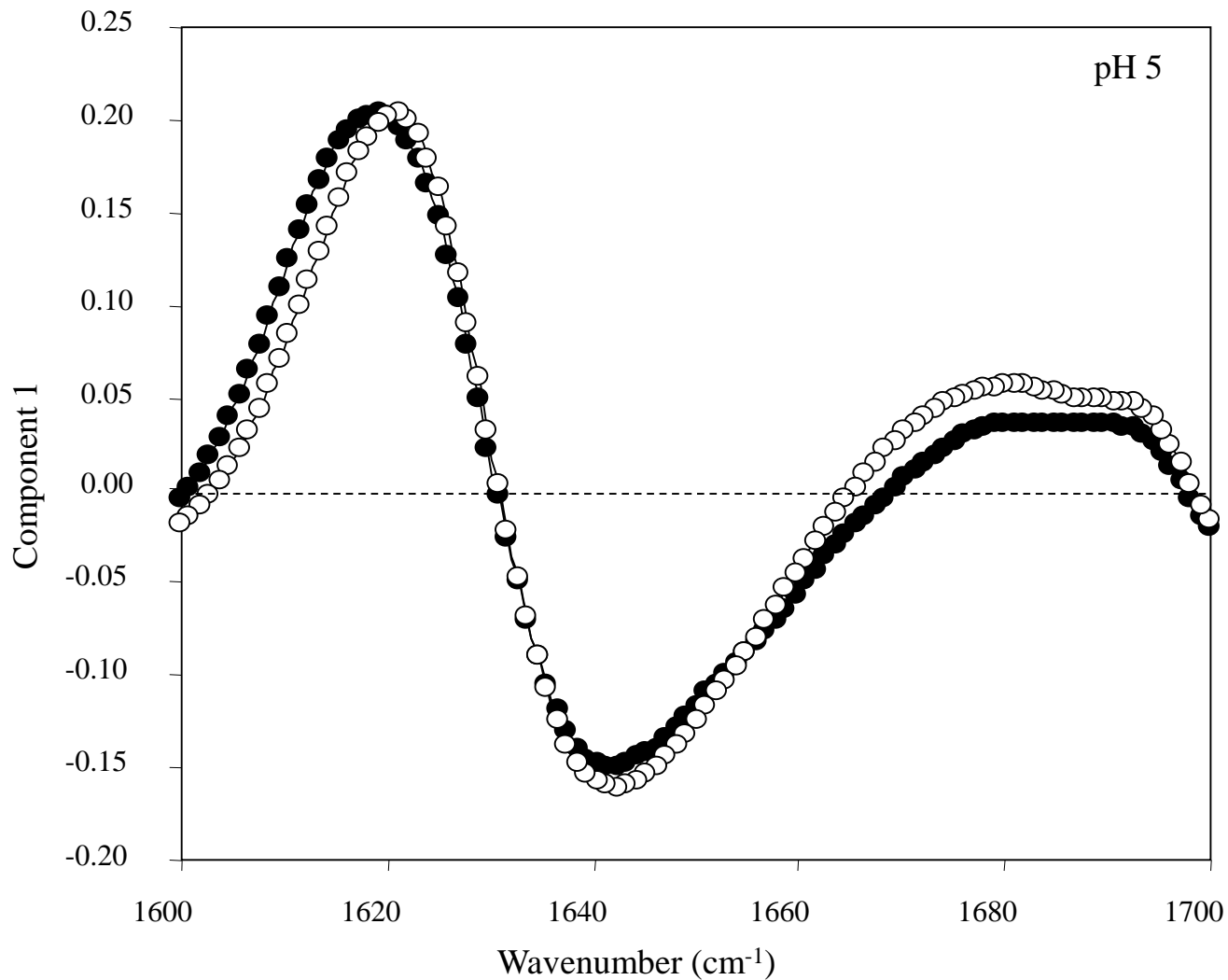


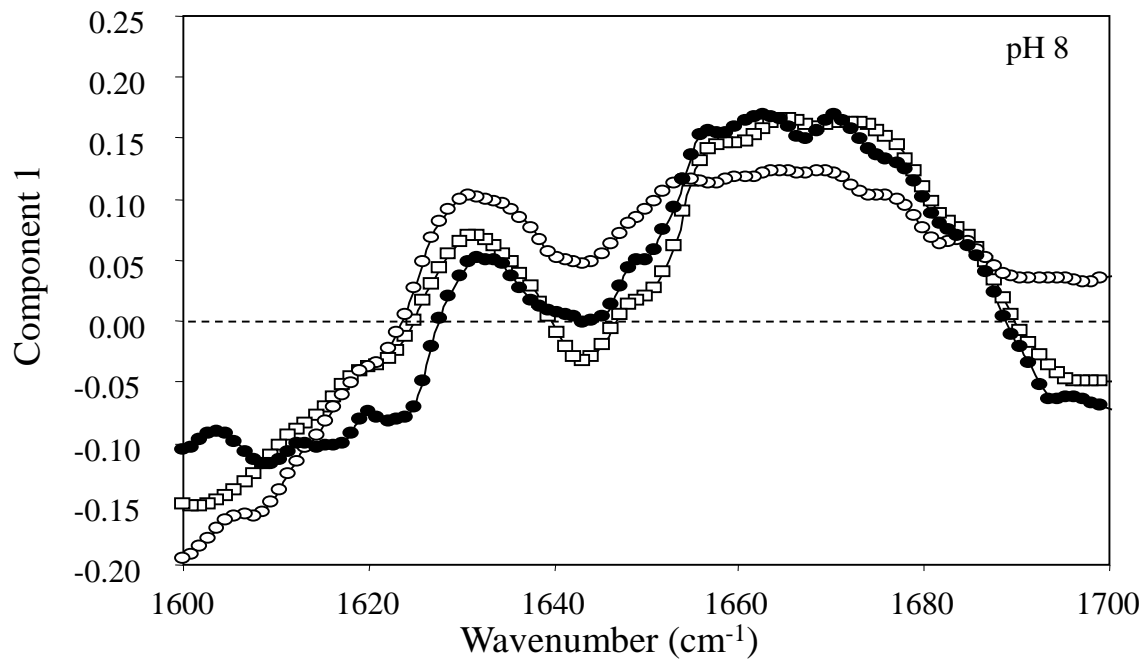
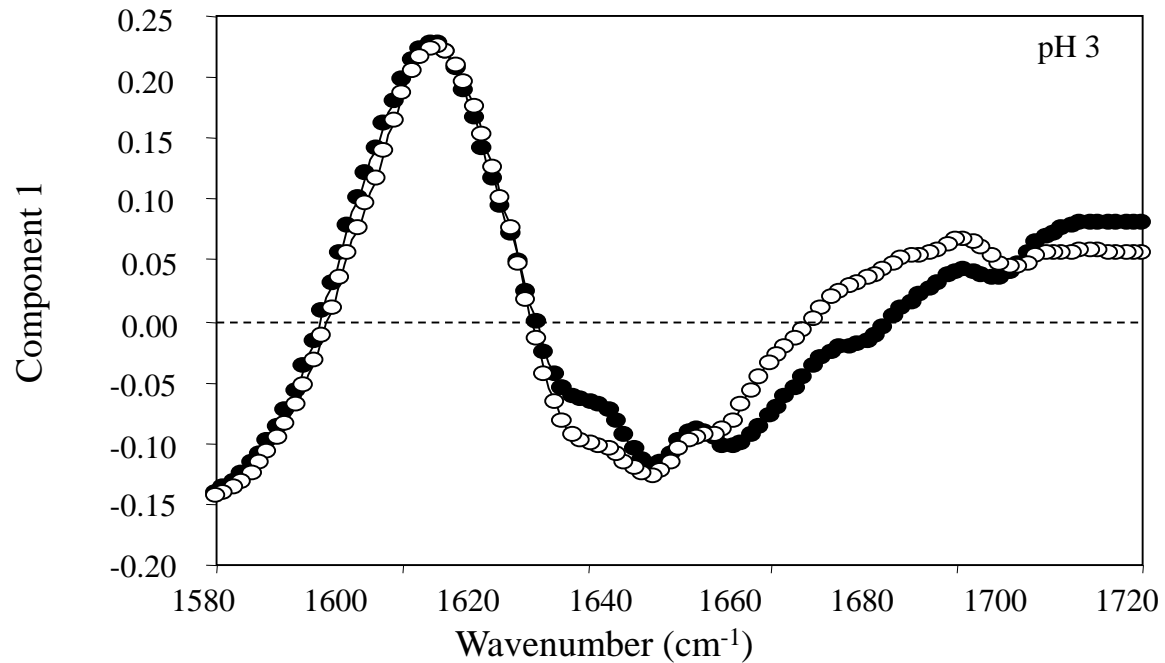
Analyse en composante principale: motif spectral

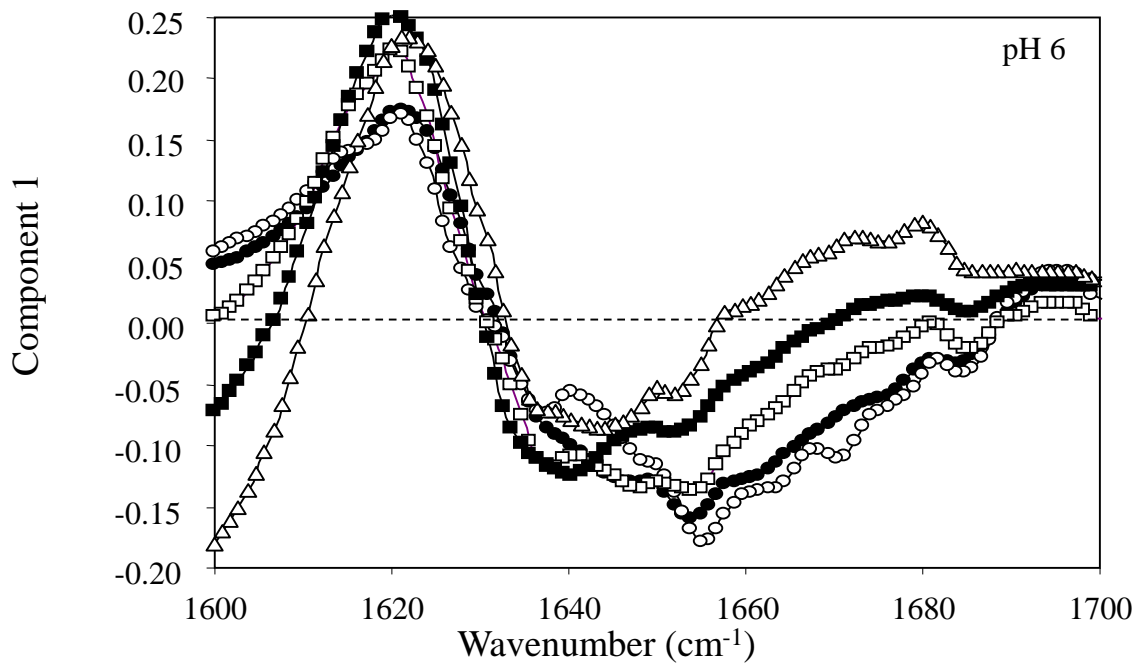
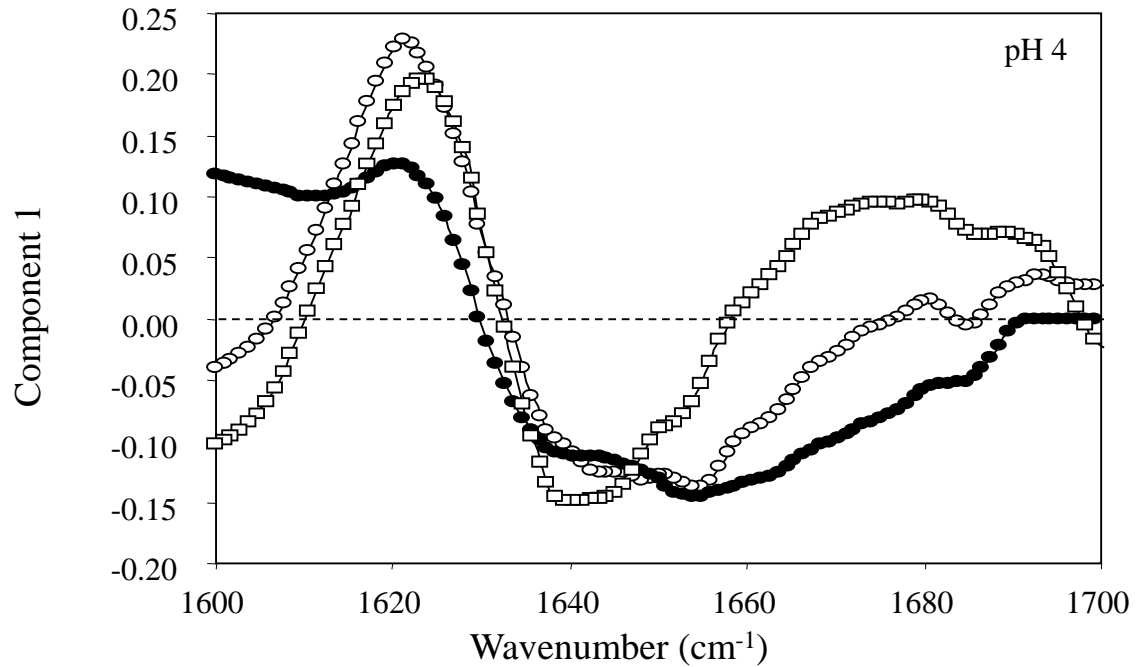


Spectral patterns calculated by PCA on BLG-HCl dispersions at 1 wt% total protein concentration during heating at 85°C for 1800 s at pH: 2 (○), 3 (●), 4 (□), 5 (■), 6 (△), 7 (▲), 8 (◇).

Analyse en composante principale: sensibilité des motifs spectraux



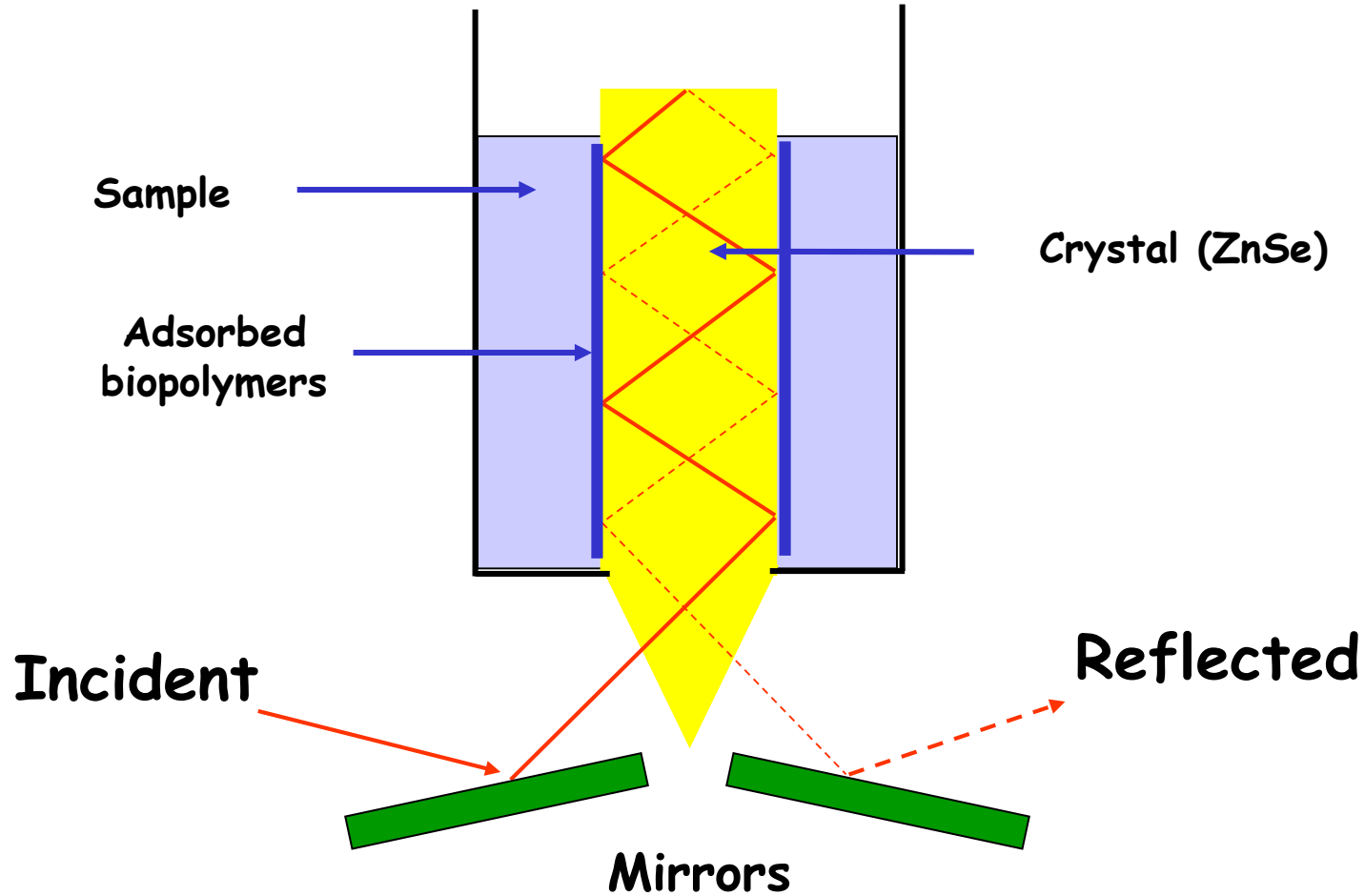




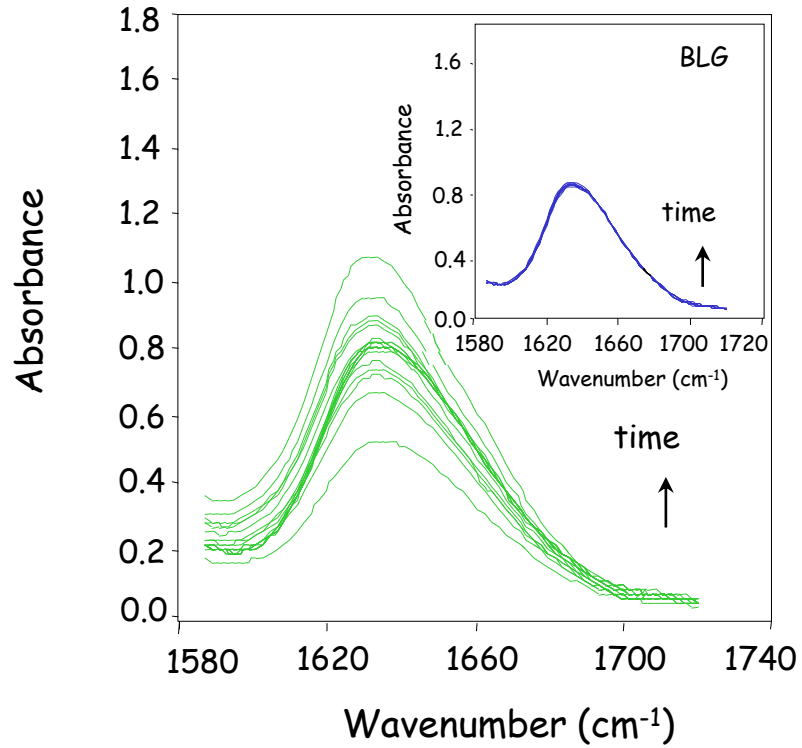
Exemples d'application 2:

**Etude de l'adsorption de complexes
 β -lactoglobuline-gomme d'Acacia**

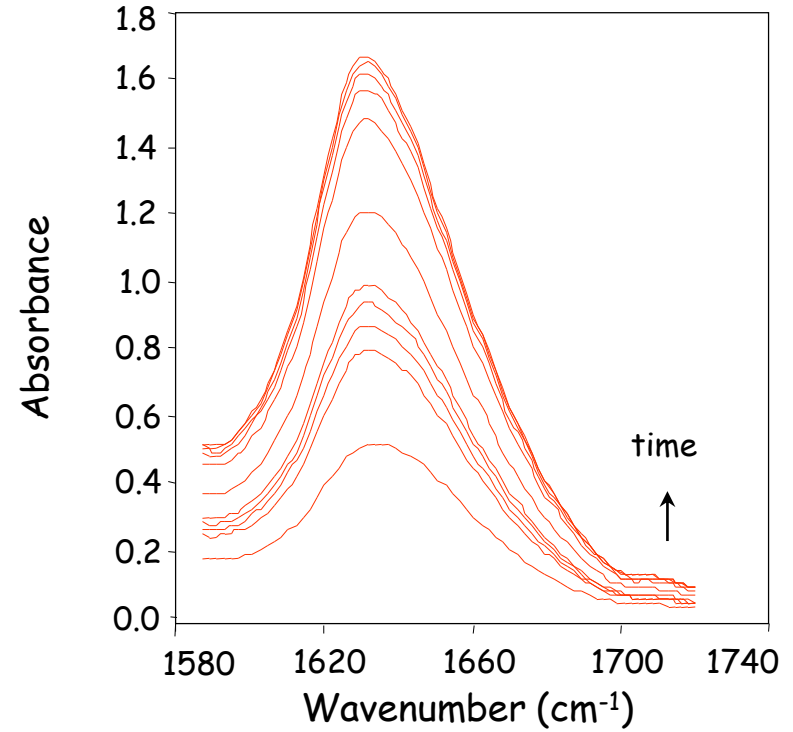
Cellule ATR verticale



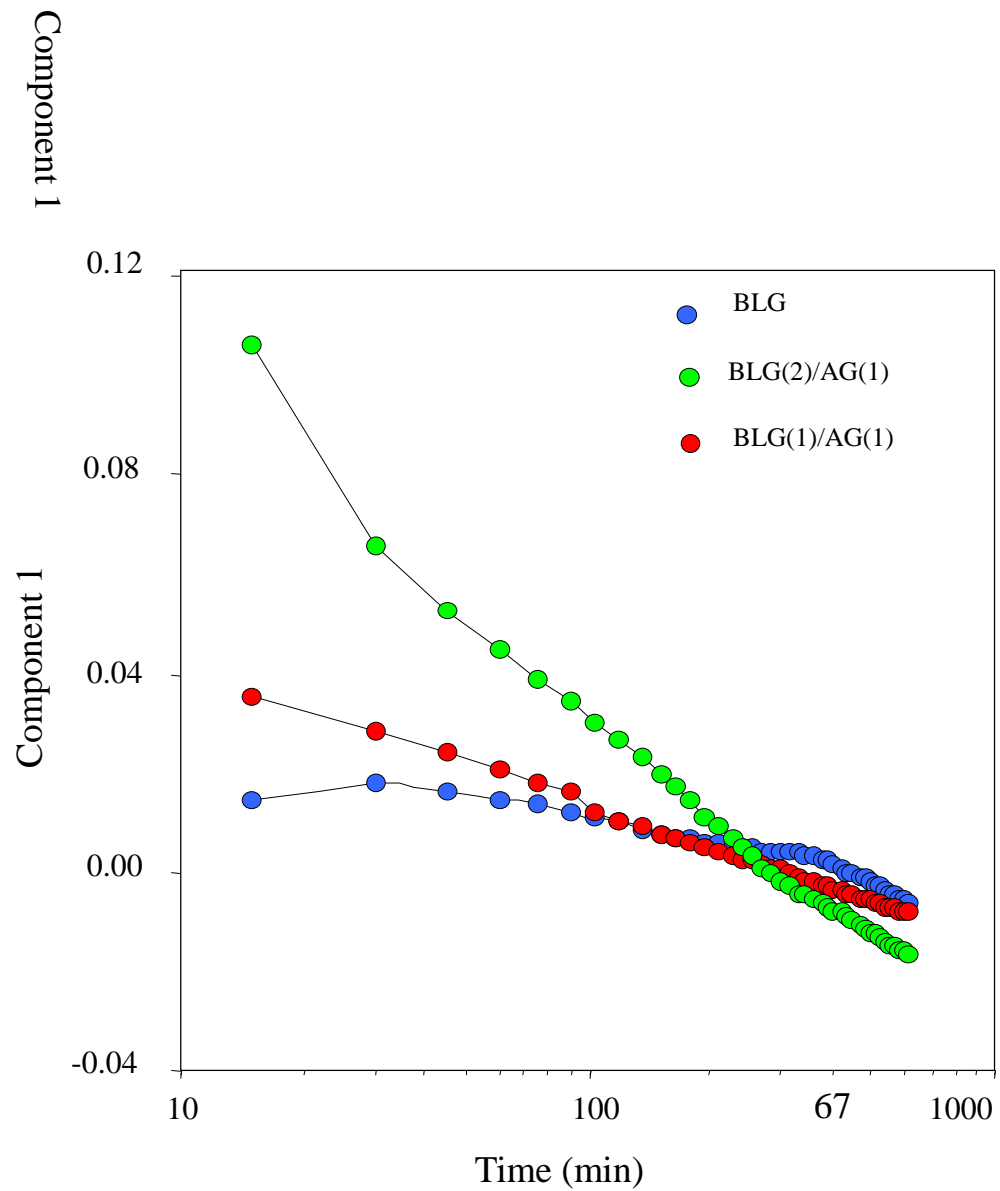
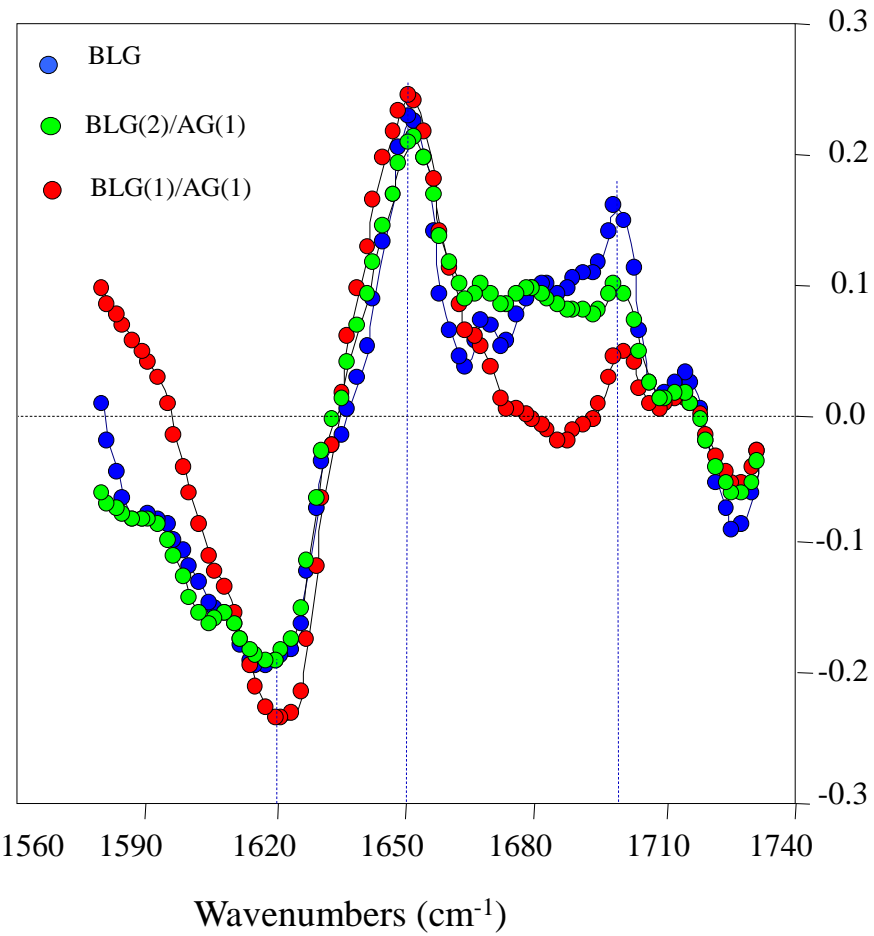
pH 4,2 1wt%



BLG:AG
2:1

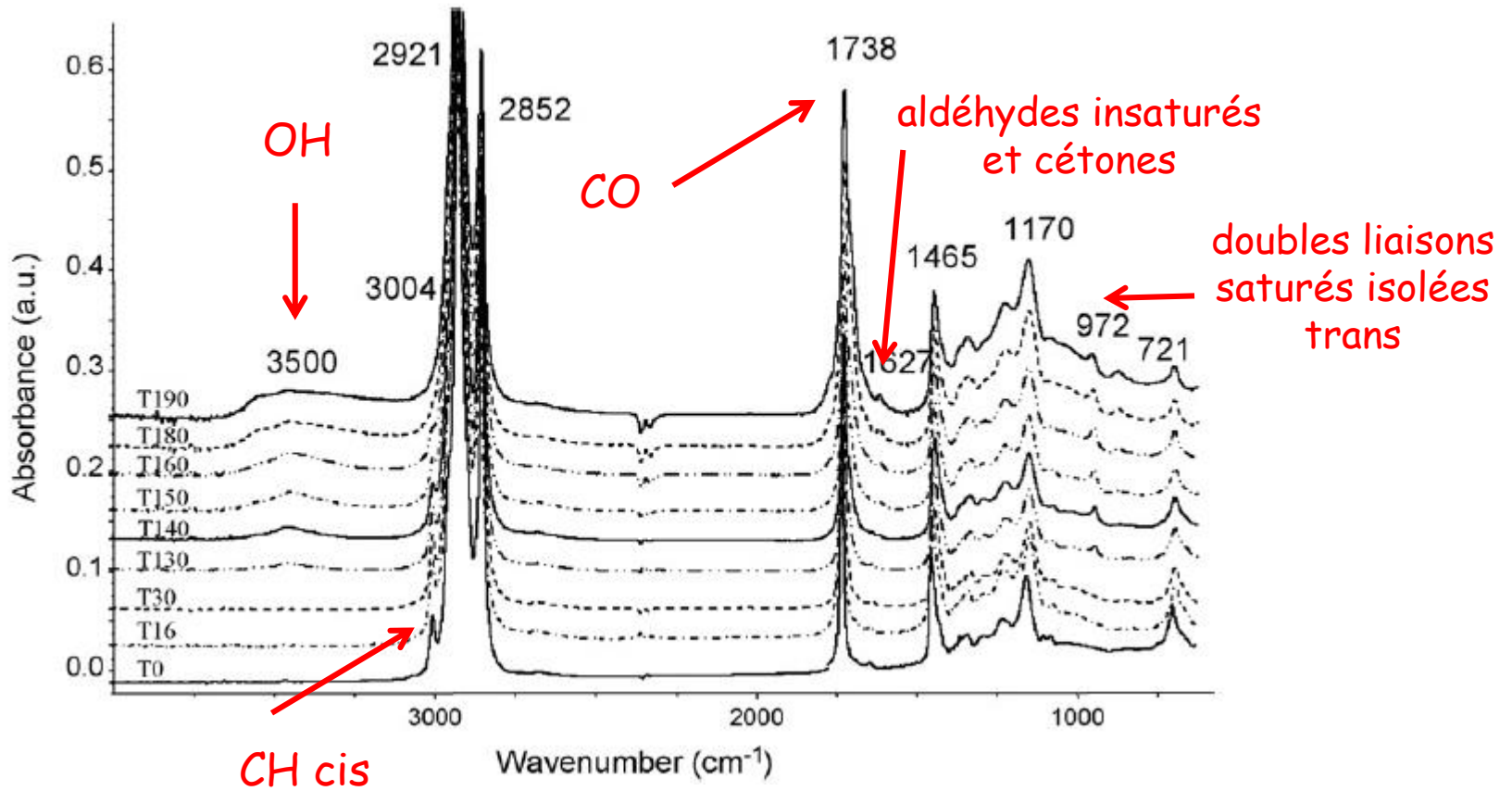


BLG:AG
1:1



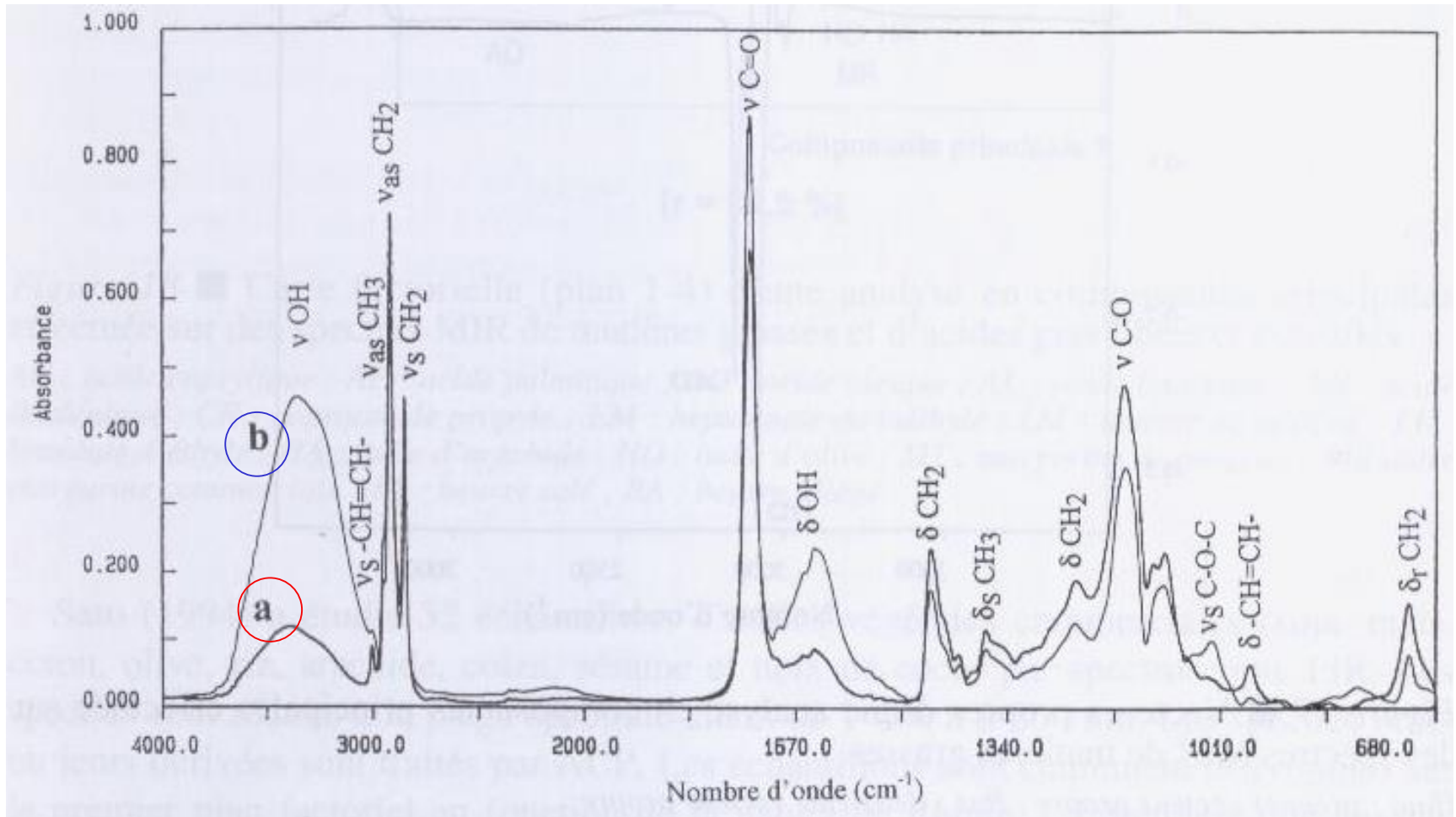
Spectroscopie FTIR:
Autres exemples d'application

Oxydation des lipides

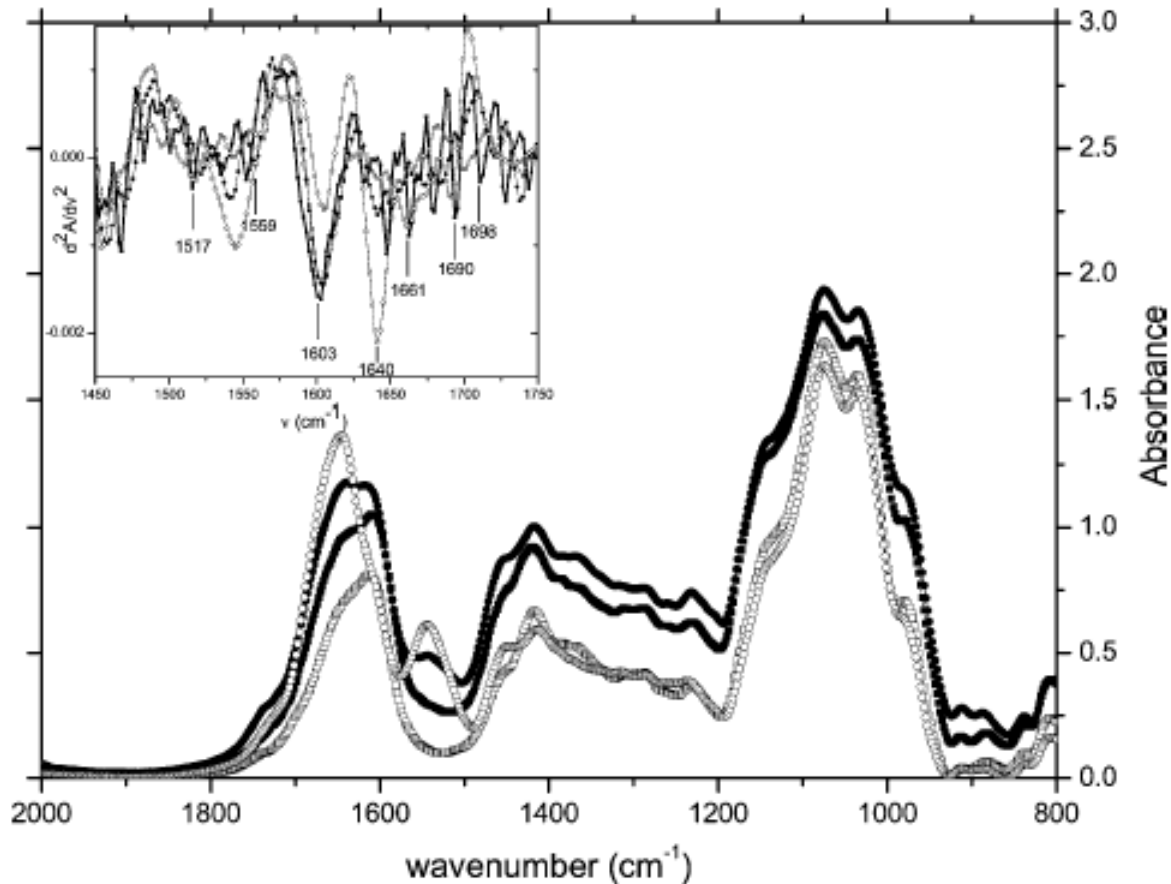


Huile de jojoba chauffée à 140°C

Spectre dans le moyen IR de 2 beurres a : **salé**, b : **allégé** (Safar, 1997)



Polysaccharides: Acacia gum

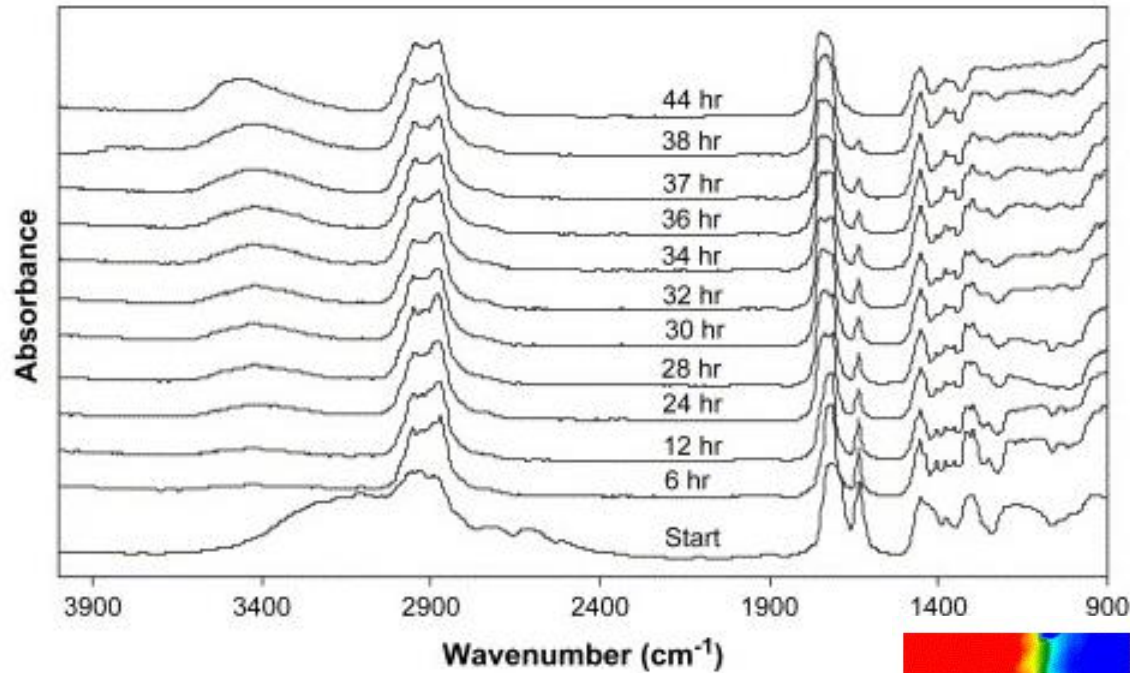


- 1072-1078 cm^{-1} :
 β -(1 \rightarrow 6), β -(1 \rightarrow 3)-linked galactan
- 1039 cm^{-1} :
main chain forming arabinan
- 1420, 1454 cm^{-1} :
 COO^- asymmetric stretching band
- 1300 cm^{-1} :
 CH_2 esters bending bands
- 980 cm^{-1} :
 COO-CH_3 methyl substitution band

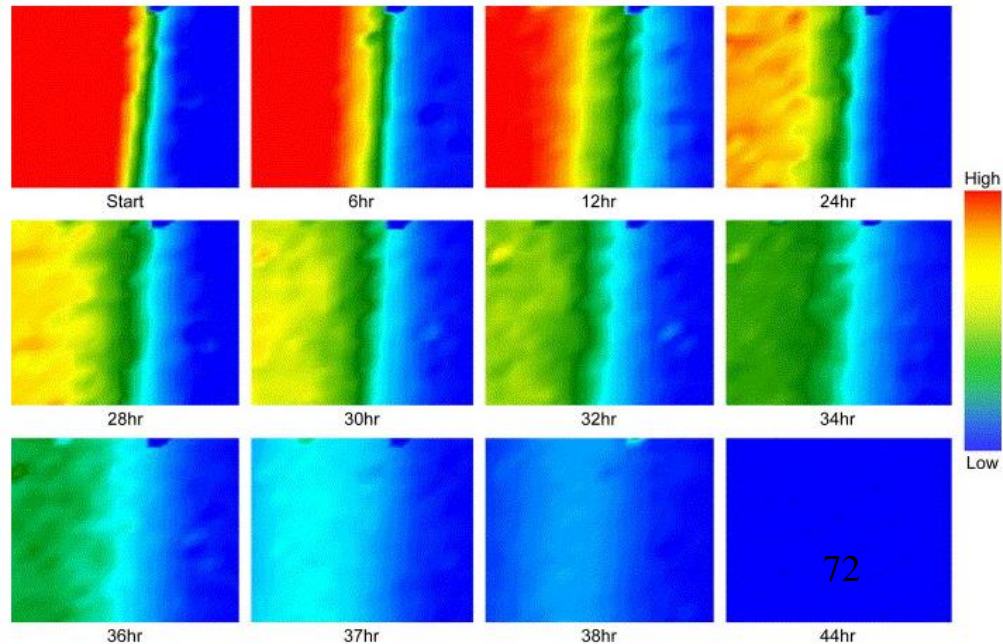
- 1559 cm^{-1} : COO^- Glu
- 1517 cm^{-1} : Tyr

Figure 9. Infrared spectra of acacia gum, molecular fractions I, II, and III obtained after hydrophobic interaction chromatography in their solid state. (■) Total gum, (□) fraction I, (●) fraction II, and (○) fraction III. Inset: second derivative spectra associated to vibrational amide I and II bands (1750–1450 cm^{-1})

FTIR Microscopy: hydrogel polymerization



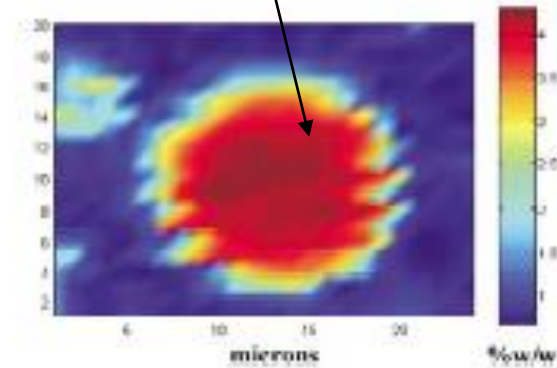
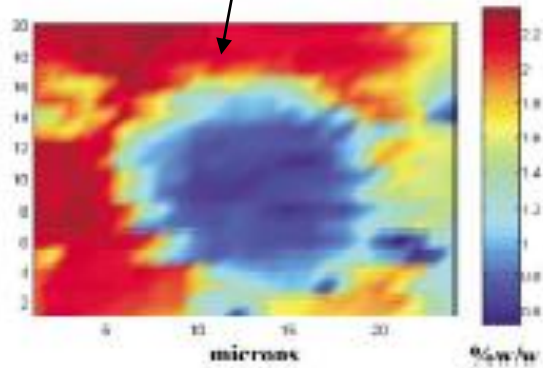
Diminution de la concentration
de monomères
(bande 1636 cm⁻¹, C=C)



FTIR Microscopy: biopolymer phase-separation

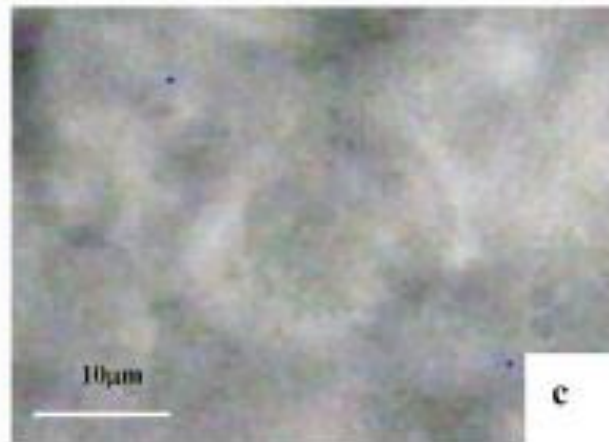
k-carrageenan

gellan



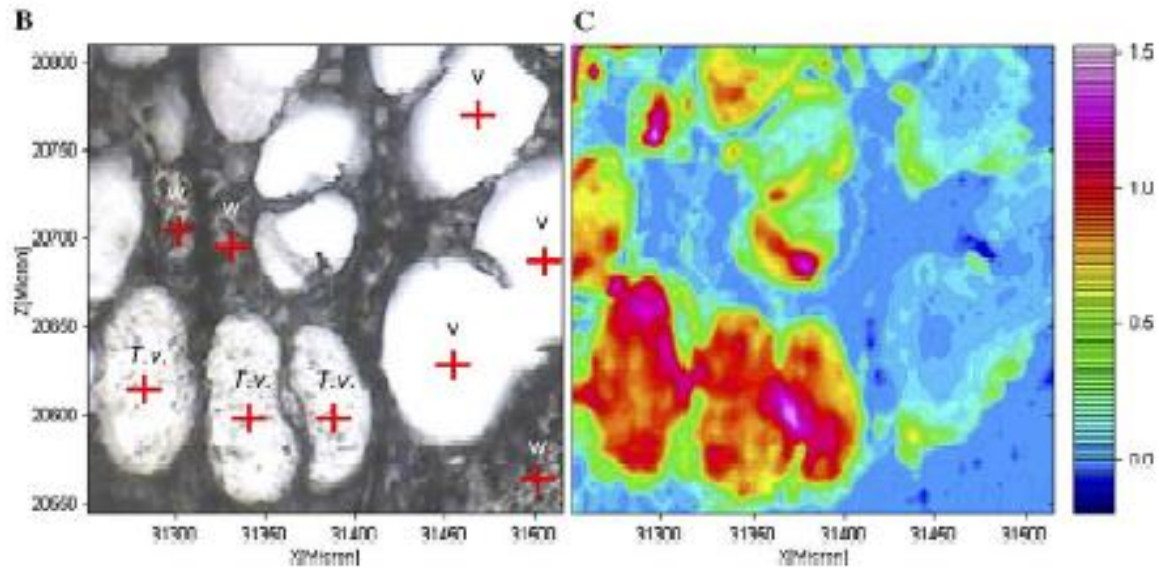
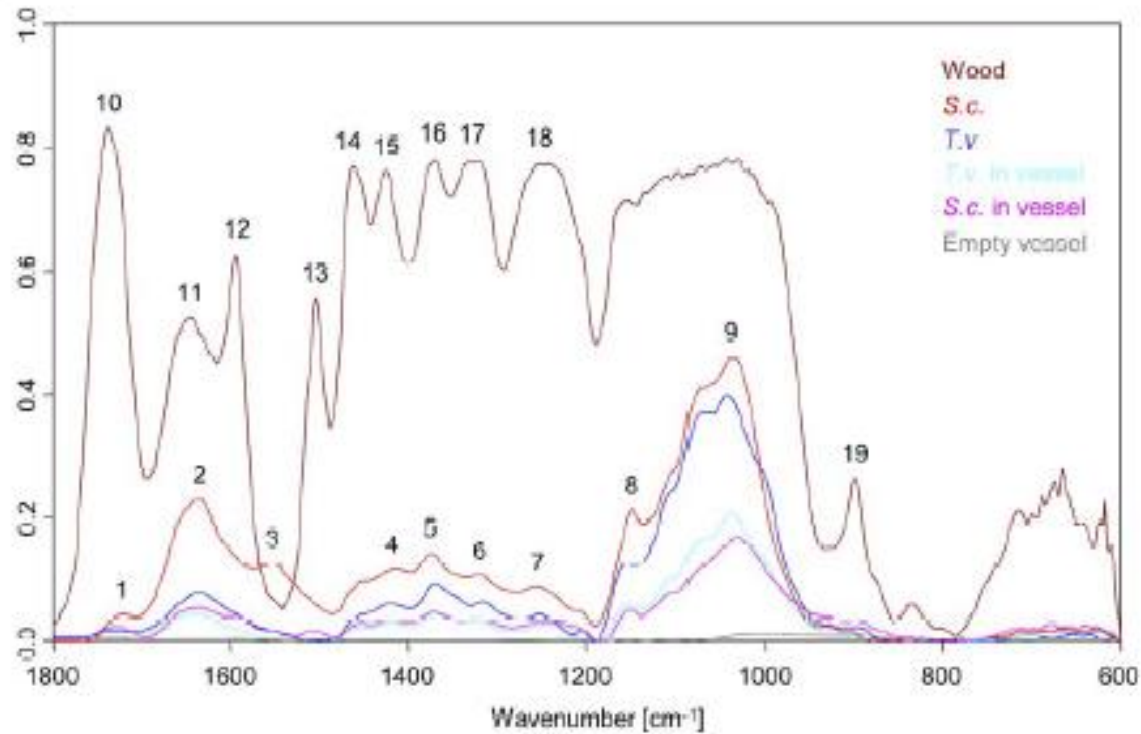
a

b

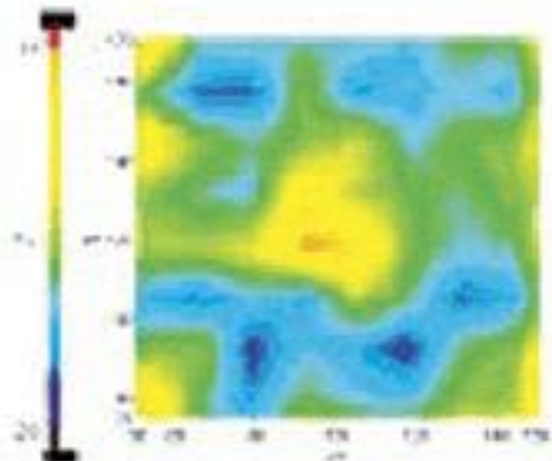
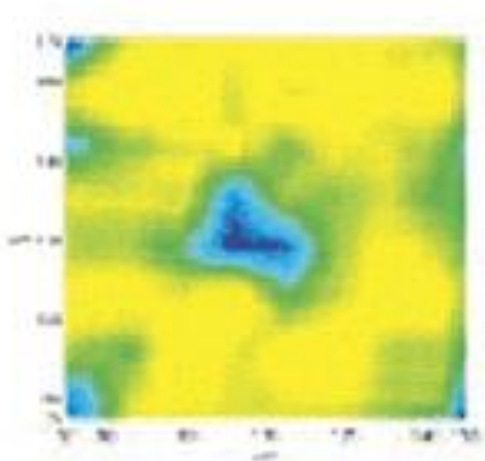
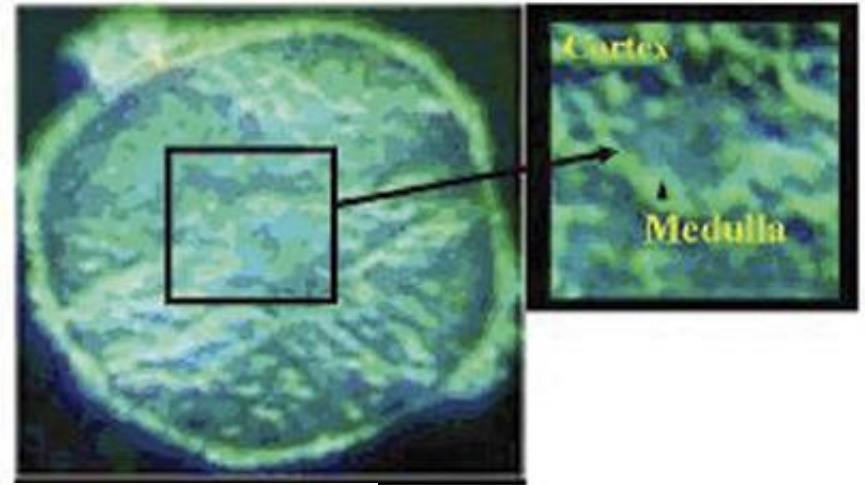
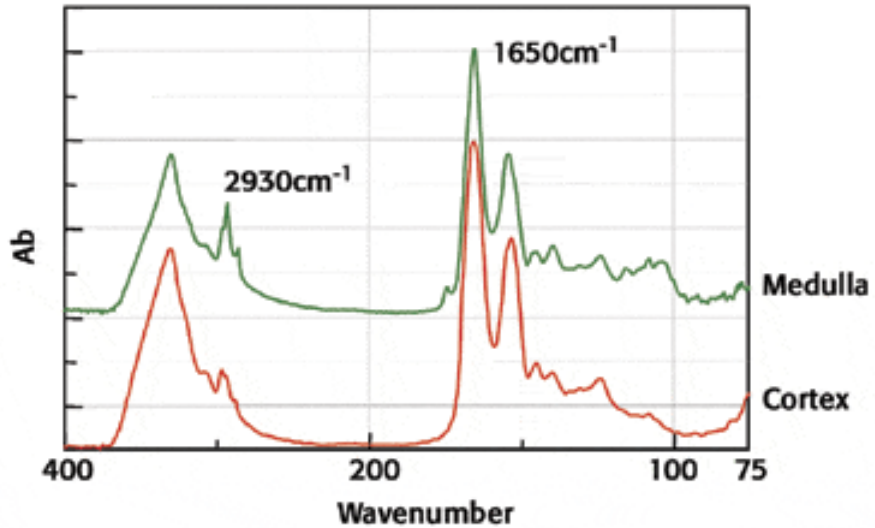


c

FTIR Microscopy: funai detection in wood



FTIR Microscopy: hair structure



α -helix distribution

β -sheet distribution