

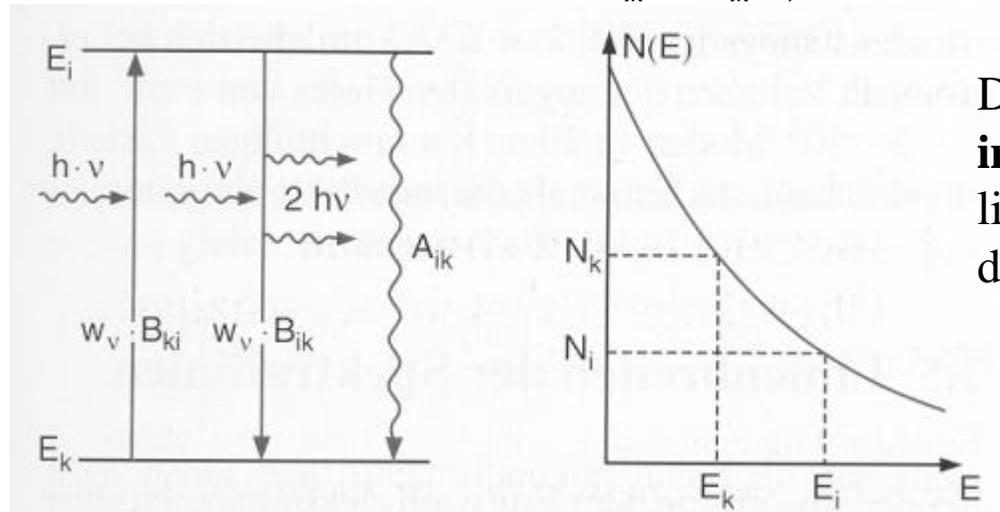
Induzierte und spontane Übergänge: Einstein-Koeffizienten

Ein Atom im Zustand E_k , das sich in einem elektromagnetischen Strahlungsfeld mit der spektralen Energiedichte $w_\nu(\nu) = n_i h\nu$ befindet, kann ein Photon $h\nu$ aus dem Strahlungsfeld absorbieren und dadurch in $E_i = E_k + h\nu$ übergehen. Die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für einen solchen Übergang ist gegeben durch:

$$W_{ki} = B_{ki} w_\nu(\mathbf{n})$$

Jede solche Absorption vermindert die Zahl der Photonen aus einer bestimmten Eigenschwingung des Feldes. Analog kann das Strahlungsfeld Atome veranlassen den angeregten Zustand E_i zu verlassen und unter Emission eines Photons in den tieferen Zustand E_k überzugehen.

$$W_{ik} = B_{ik} w_\nu(\mathbf{n})$$



Dieser Prozess heißt **stimulierte oder induzierte Emission**. Der Proportionalitätsfaktor B_{ik} heißt **Einstein-Koeffizient** der induzierten Emission.

Darstellung des Zweiniveau-Systems Biospektroskopie

Induzierte und spontane Übergänge: Einstein-Koeffizienten

Für ein stationäres Gleichgewicht der Zustandsbestzungen gilt:

$$A_{ik} N_i + B_{ik} w_\nu(\nu) N_i = B_{ki} w_\nu(\nu) N_k$$

Im thermischen Gleichgewicht gilt für die Besetzungszahlen N_i und N_k die Boltzmann-Verteilung

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{g_i}{g_k} e^{\frac{-(E_i - E_k)}{kT}} = \frac{g_i}{g_k} e^{\frac{-h\nu}{kT}} \quad \text{statistisches Gewicht: } g = (2J+1)$$

Für die Energiedichte gilt damit: $w_\nu(\nu) = \frac{\frac{A_{ik}}{B_{ik}}}{\frac{g_i B_{ik}}{g_k B_{ki}} (e^{h\nu/kT} - 1)}$

Aus der Planck'schen Strahlungsformel gilt für die Energiedichte: $w_\nu(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$

Durch Koeffizientenvergleich ergeben sich die folgenden **Relationen zwischen den Einstein-Koeffizienten:**

$$B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki}$$

$$A_{ik} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{ik}$$

Bei gleichen statistischen Gewichten ist die induzierte Absorption gleich wahrscheinlich wie induzierte Emission.

Das Auftreten von spontaner Emission im Vergleich zur induzierten Emission nimmt mit größere werdender Übergangsfrequenz stark zu.

Linienbreiten der Spektrallinien

Bei der Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung, bezüglich des Übergangs $\Delta E = E_i - E_k = h \cdot \nu_{ik}$ ist die auftretende Frequenz **nicht streng monochromatisch**.

natürliche Linienbreite: Halbwertsbreite ohne fremde Einflüsse bestimmt durch die endliche Abstrahldauer des Atoms (der Lebensdauer des angeregten Niveaus)

=> Lorentzprofil

$$P_w(\omega) = P_0 \frac{f / 2\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (f / 2)^2}$$

Dämpfung des Systems

$$d\omega_n = \gamma = \frac{1}{t_i}$$

Doppler-Verbreiterung: Bewegung eines Atoms bezüglich eines Bezugssystems in dem die Frequenz des Übergangs gemessen wird, so kommt es zur Verschiebung der Absorptionsfrequenz : $\omega_a = \omega_0 + k \cdot v$. => Gauß-Profil

$$d\omega_D = (\omega_0 / c) \sqrt{(8k_B T \cdot \ln 2) / m}$$

Im Bereich des sichtbaren Lichts zeigt die **Dopplerverbreiterung eine um etwa zwei Größenordnung größere Linienbreite als die natürliche Linienbreite**.

Schwingungsübergänge

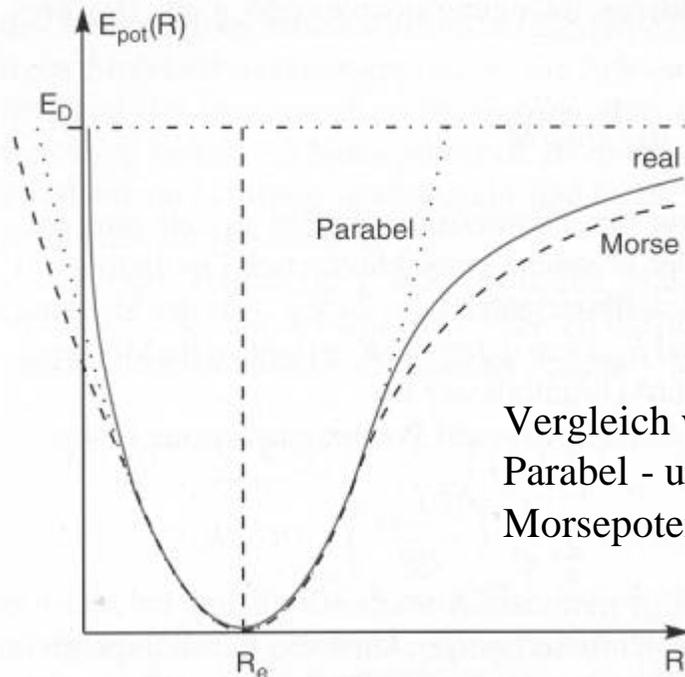
Für Schwingungen in zweiatomigen Molekülen ergibt sich ein Parabelpotential aus einer Betrachtung des harmonischen Oszillators.

Energieeigenwerte:

$$E(n) = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

Für reale Molekülpotentiale zeigt das Parabelpotential nur eine gute Näherung in der Nähe des Minimums $R = R_e$. Große Abweichungen gibt es bei $R \rightarrow \infty$. Ein realistischerer Potentialverlauf ergibt sich aus dem **Morse-Potential**:

$$E_{pot}(R) = E_D \left(1 - e^{-a(R-R_e)} \right)^2 \quad \xrightarrow{\text{Schrödinger-Gl.}} \quad E_{vib}(n) = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega - \frac{\hbar^2 \omega^2}{4E_D} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2$$



Benachbarte Schwingungsniveaus sind nicht mehr äquidistant
=> wie experimentell beobachtet !

E_D : Dissoziationsenergie

Struktur elektronischer Übergänge

Die Wahrscheinlichkeit für einen elektronischen Übergang wird nicht allein vom Übergangsdipolmoment bestimmt, sondern hängt auch von der Kopplung mit **Molekülschwingungen** und **Molekülrotationen** ab. Sie wird im wesentlichen durch drei Faktoren bestimmt:

Übergangsdipolmoment M_{ik} :

Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen und ihre Symmetrien

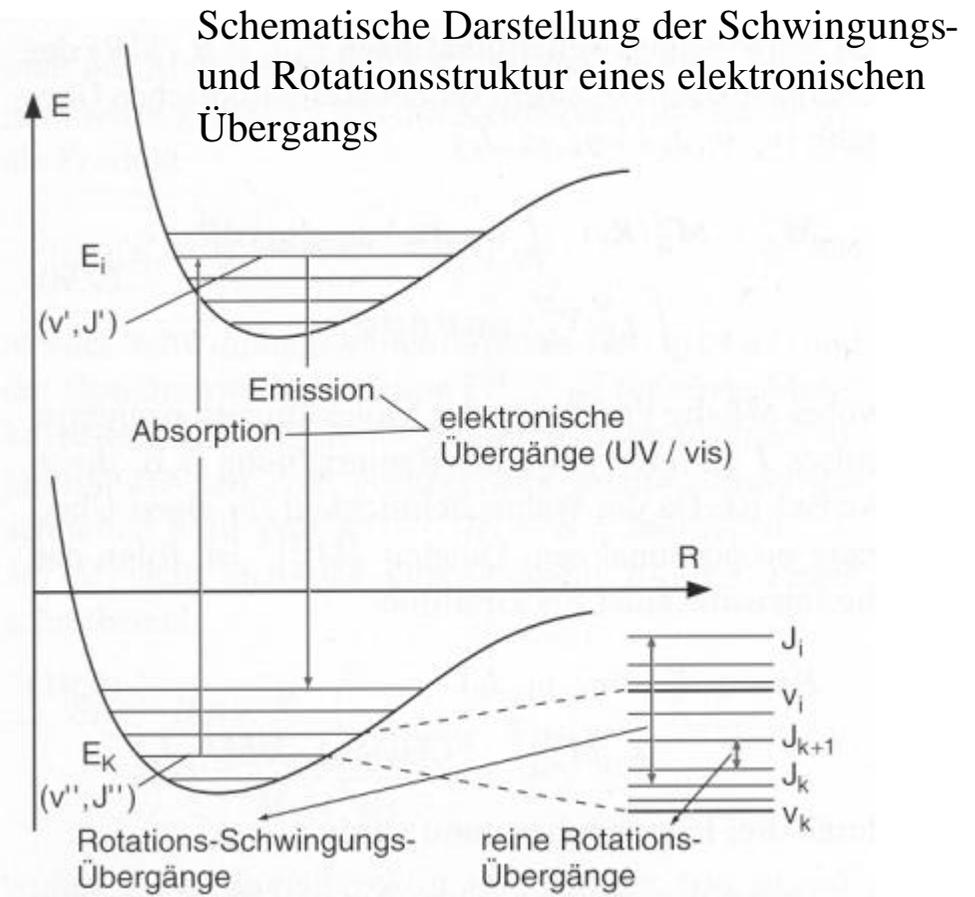
Franck-Condon Faktor $FC(\nu_i, \nu_k)$:

Überlappintegral der Schwingungswellenfunktionen beider Zustände

Hönl-London Faktor $HL(J, J_k)$:

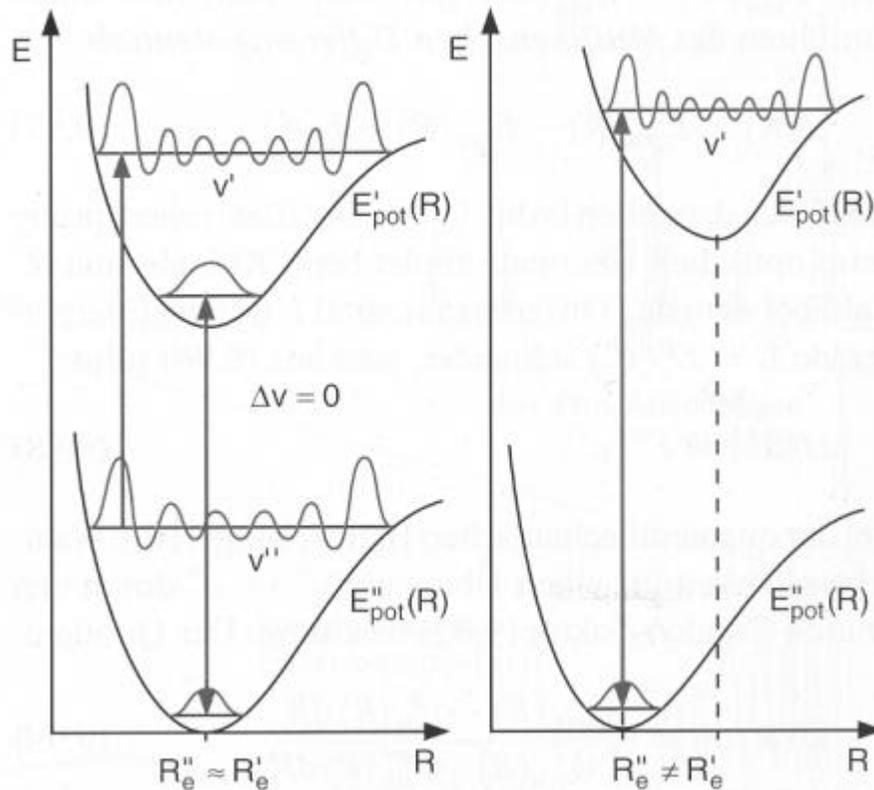
Rotationsdrehimpuls und ihre Orientierung im Raum (Spielt für biologische Makromoleküle keine Rolle).

Nur wenn **keiner der drei genannten Faktoren Null** ist, kann ein elektrischer Dipolübergang stattfinden.



Das Franck-Condon Prinzip

Die Absorption bzw. Emission eines Photons und die damit verbundene Änderung der Elektronenhülle geschieht innerhalb einer Zeitspanne, die klein ist gegenüber der Schwingungsdauer der Atomkerne. Im Potentialkurvendiagramm des Moleküls erfolgt der elektronische Übergang daher senkrecht (siehe unten).



Da der Impuls $h\nu/c$ des Photons klein ist gegenüber dem der schwingenden Kerne, bleibt der Impuls der Kerne und damit auch die kinetische Energie beim elektronischen Übergang erhalten.

Energiebilanz:

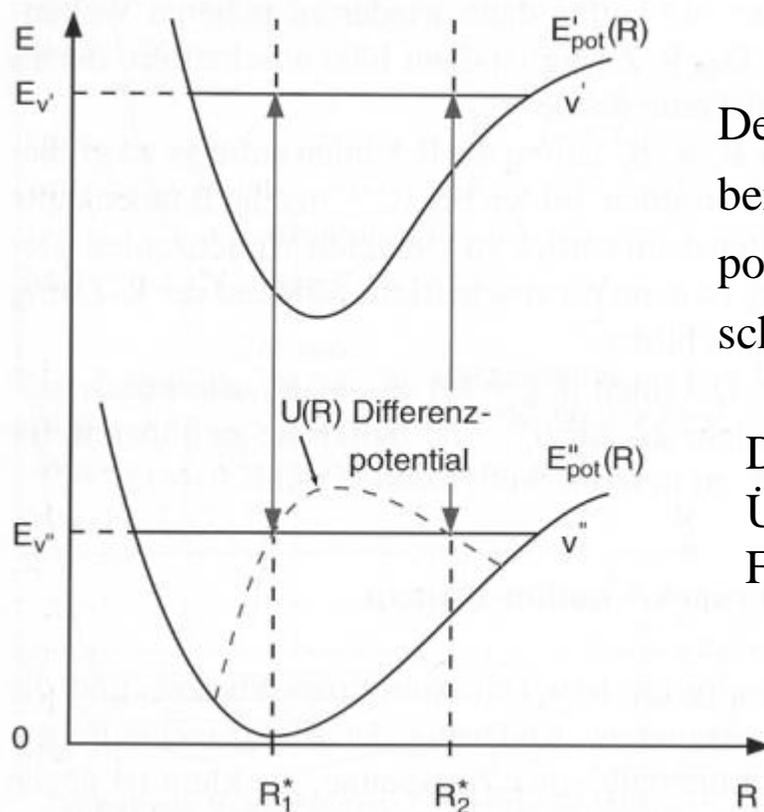
$$\begin{aligned}
 h \cdot \nu &= E'(v') - E''(v'') \\
 &= E'_{pot}(R) + E'_{kin}(R) - [E''_{pot}(R) + E''_{kin}(R)] \\
 &= E'_{pot}(R^*) - E''_{pot}(R^*)
 \end{aligned}$$

Bevorzugte Schwingungsübergänge

(a): $\Delta v = 0$ (b) $\Delta v \neq 0$

Das Franck-Condon Prinzip

Aus der Energiebilanz zeigt sich im klassischen Bild, dass der Übergang bei solchen Kernabständen statt findet bei denen $E'_{kin}(R^*) = E''_{kin}(R^*)$ gilt. Man kann diese durch Einführen des **Mulliken'schen Differenzpotentials** $U(R)$ graphisch darstellen:



$$U(R) = E''_{pot}(R) - E'_{pot}(R) + E(v')$$

Der Elektronensprung beim optischen Übergang findet beim Kernabstand R^* statt, bei dem das Differenzpotential $U(R)$ die Energiegerade $E = E''(v'') = U(R)$ schneidet.

Die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit für den Übergang $v' \rightarrow v''$ wird durch den Franck-Condon-Faktor gegeben.

$$W(R)dR = \frac{\mathbf{y}'_{vib}(R) \cdot \mathbf{y}''_{vib}(R)dR}{\int \mathbf{y}'_{vib}(R) \cdot \mathbf{y}''_{vib}(R)dR}$$

Sie wird maximal bei $R = R^*$.

Mulliken'sches Differenzpotential

Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Ein Elektron eines Moleküls, das aufgrund der Absorption eines Photons auf ein höheres Energieniveau gebracht wurde, kann auf unterschiedliche Weise wieder in den Grundzustand zurückkehren.

Der angeregte Zustand zeigt i.A. keine Änderung im Spin ($S_0 \rightarrow S_1$: bleibt also Singulett). Allerdings kann im angeregten Zustand ein anderes Schwingungsniveau angenommen werden.

Raten der Prozesse

Absorption: $10^{15} - 10^{16} \text{ s}^{-1}$

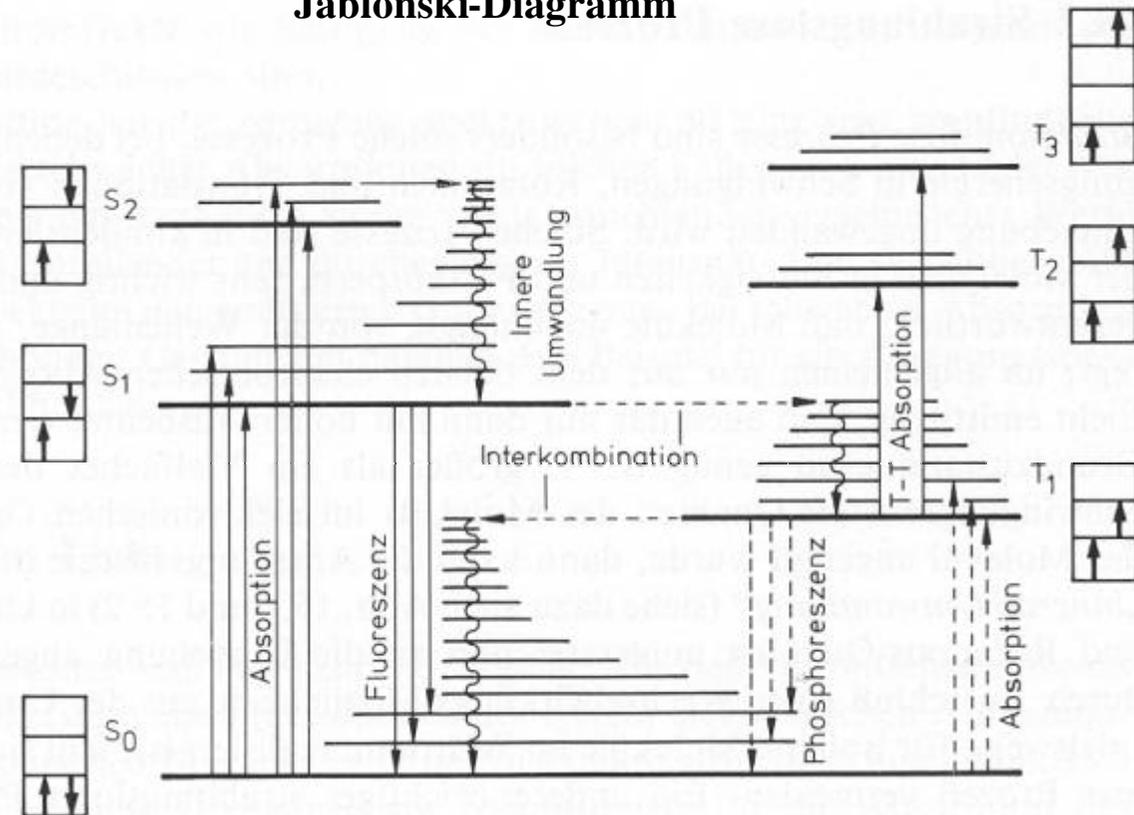
Innere Umwandlung: $> 10^{12} \text{ s}^{-1}$

Fluoreszenz: $10^6 - 10^9 \text{ s}^{-1}$

Interkombination: $10^9 - 10^{11} \text{ s}^{-1}$

Phosphoreszenz: $10^{-2} - 10^3 \text{ s}^{-1}$

Jablonski-Diagramm



Fluoreszenz und Phosphoreszenz

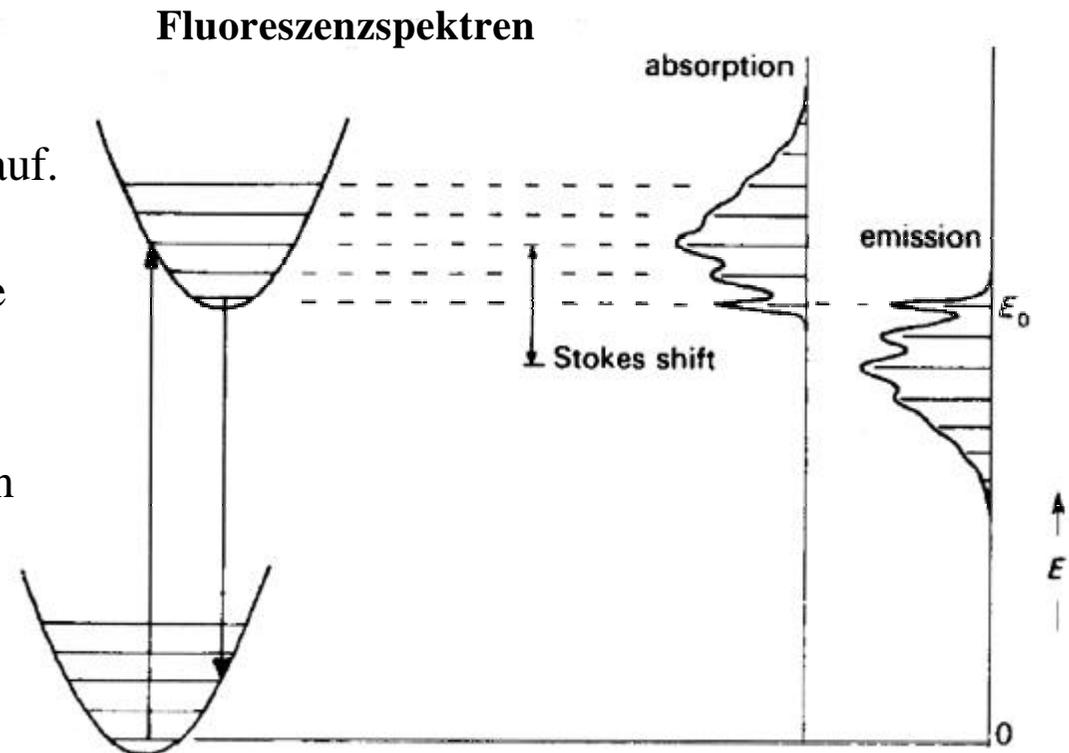
Das Absorptions- und Emissionsspektrum sind gegeneinander verschoben. Aufgrund des Franck-Condon Prinzips verliert das Elektron bei den Übergängen $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ Energie (strahlungslos in Schwingungsprozessen), so dass bei der Emission Licht einer geringeren Frequenz (höheren Wellenlänge) emittiert wird. Wenn die Potentiale des S_0 und S_1 Zustandes in ihrer Form gleich sind, so sehen die Absorptions- und Emissionsspektren spiegelsymmetrisch zueinander aus.

Phosphoreszenz

Die Spin-Bahnkopplung in Vielelektronensystemen hebt die Regel $\Delta S = 0$ auf. Dadurch kann es zu Singulett-Triplett-Übergängen kommen (s und l sind keine „guten“ Quantenzahlen mehr). Fluktuationen und molekulare Stöße können dann auch wieder einen Übergang in den Grundzustand ermöglichen.



=> Strahlung noch mehr rotverschoben als das Fluoreszenzlicht !



Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Intramolekulare Desaktivierungsprozesse

Anregungen:	$h\nu + {}^1S_0 \rightarrow {}^1S_0$	Rate: I
Fluoreszenz:	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_F$	Rate: k_F
Phosphoreszenz:	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_P$	Rate: k_P
Interne Konversion:	$S_i \rightarrow S_i + k_B T$	Rate: k_{IC}
S–T Konversion:	$S_i \rightarrow T_i + k_B T$	Rate: k_{ST}
T–S Konversion:	$T_i \rightarrow S_i + k_B T$	Rate: k_{TS}

Bimolekulare Desaktivierungsprozesse

Löschprozess (quenching):	$S_1 \rightarrow S_0 + Q$	Rate: k_Q
Energie - Transfer:	$S_1^D + S_0^A \rightarrow S_0^D + S_1^A$	Rate: k_{ET}
Elektronen-Transfer:	$S_1^D + S_0^A \rightarrow S_0^{D+} + S_1^{A-}$	Rate: k_{EIT}

Polarisation des Fluoreszenzlichts

Die Polarisation jedes Übergangs zwischen zwei verschiedenen elektronischen Zuständen lässt sich ausrechnen, wenn man die Symmetrie der Zustände kennt. Der Verlust des Polarisationsgrades zwischen Emission und Absorption kann z.B. Aussagen über Molekülrotationen geben. => Depolarisationsmessungen

Lebensdauern und Quantenausbeuten

Gesamtlebensdauer des angeregten

Zustands:
$$\frac{1}{t} = \sum_i k_i$$

Quantenausbeute (allgemein):

$$\Phi_x = \frac{k_x}{\sum_i k_i}$$

Fluoreszenzquantenausbeute:

$$\Phi_F = \frac{k_F}{\sum_i k_i} = k_F \cdot t$$

Elektronische Übergänge in mehratomigen Molekülen

Termschema in Molekülorbitalen

In Molekülorbitalen kann es abweichend von Atomorbitalen andere angeregte Zustände geben. Man ordnet die berechneten Molekülorbitale nach steigender Energie an und besetzt sie unter Berücksichtigung des Pauliprinzips mit Elektronen. Die energetische Reihenfolge der Orbitale $\Psi(n,l,I)$:

$1s\sigma, 2s\sigma, 2p\sigma, 2p\pi, 3s\sigma, 3p\sigma, 3p\pi, 3d\sigma, \dots$

Molekülquantenzahl: $\lambda = |m_l| = 0, 1, 2, 3, 4, \dots l$

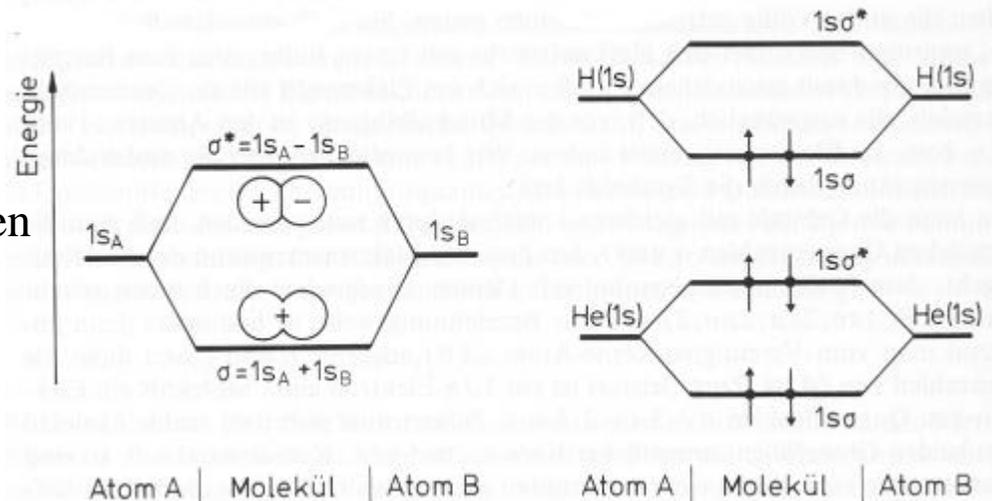
Symbol: ***s, p, d, f***

Homonukleare Moleküle haben darüber hinaus für jedes Orbital eine gerade oder ungerade Symmetrie.

Aus der Linearkombination der beiden $1s_A$ und $1s_B$ Wellenfunktionen erhält man ein bindendes σ und antibindendes σ^* Orbital.

Im Helium sind 2 Elektronen im bindenden und 2 im antibindenden Zustand. Der Gesamtzustand ist antibindend. Es gibt kein He_2 im Grundzustand, aber im angeregten Zustand! \Rightarrow excited Dimer = Eximer (Anwendung bei Lasern)

Molekülorbitalschema für H_2 und He_2



Elektronische Übergänge in Molekülorbitalen

Mögliche Elektronenzustände für n = 1,2

AO	MO	n λ	Multiplizität	
			Bahn	Spin
2p	2pσ _u *	∞ ⊕ ∞ ⊕	1	2
	2pπ _g *	∞ ⊕ ∞ ⊖	2	2
	2pπ _u	∞ ⊖ ∞ ⊕	2	2
	2pσ _g	∞ ⊖ ∞ ⊖	1	2
2s	2sσ _u *	⊕ ⊖	1	2
	2sσ _g	⊕ ⊕	1	2
1s	1sσ _u *	⊕ ⊖	1	2
	1sσ _g	⊕ ⊕	1	2

Aus den Atomorbitalen werden Molekülorbitale, deren räumliche Ausdehnung und Multiplizität durch Bahndrehimpuls und Spin gegeben ist.

Termschema in Molekülorbitalen

Für Moleküle mit mehreren Elektronen kann es Kopplungen bei Elektronen in den äußeren Schalen geben. Drehimpulse der Elektronen in den inneren Schalen kompensieren sich. Die Drehimpulskopplung wird bezüglich einer Vorzugsrichtung, der Molekülachse (Verbindungsachse zwischen den Atomen) beschrieben.

$$L = 0, 1, 2, \dots$$

$$L_z = \pm DLh, \text{ mit } L = |\sum \lambda_i| \quad \text{Symbol: } \mathbf{S}, \mathbf{P}, \mathbf{D}, \dots$$

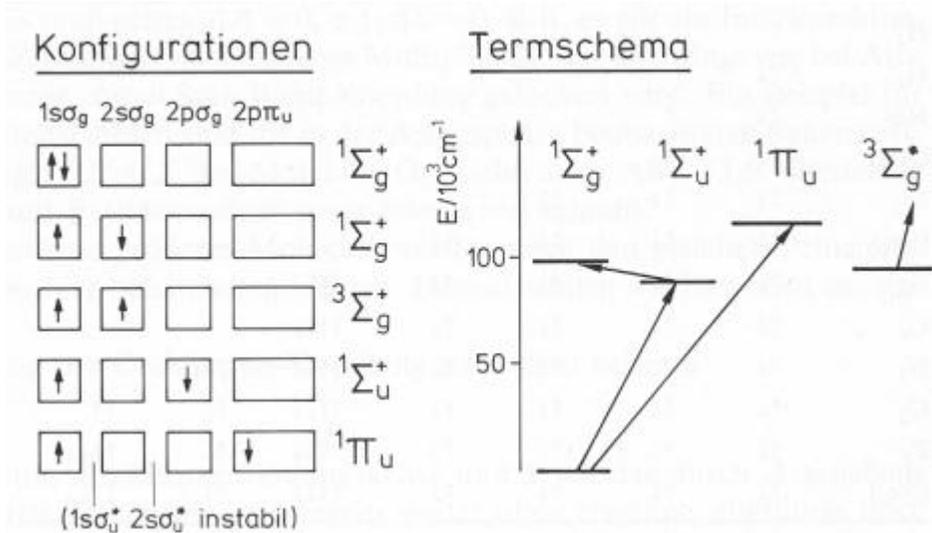
Weiterhin wird in der Termsymbolik berücksichtigt ob eine Molekülfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich einer Spiegelung an einer Ebene durch die Kernverbindungsline ist.

symmetrisch: z.B. \mathbf{S}^-

antisymmetrisch: z.B. \mathbf{S}^+

Elektronische Übergänge in Molekülorbitalen

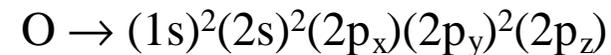
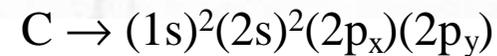
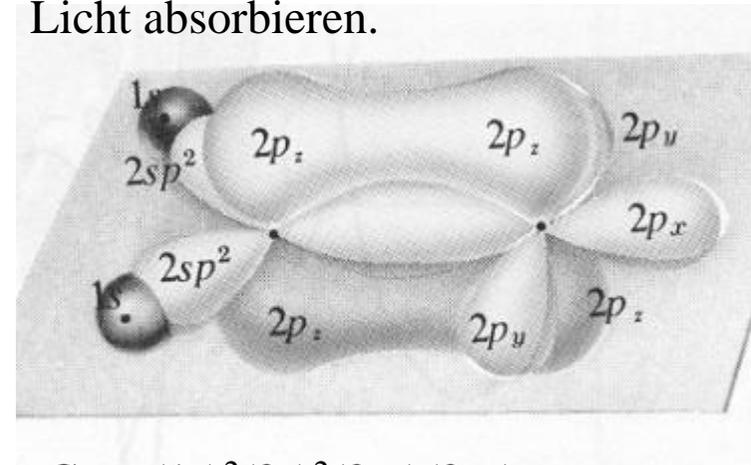
Grundzustand und tiefste angeregte Zustände des H₂-Moleküls



Wie in diesem Schema zu erkennen ist, liegt der angeregte Triplet-Zustand höher als der Singulett-Zustand (siehe auch Fluoreszenz; Jablonski-Diagramm).

Übergänge in Molekülorbitalen

Am Beispiel eines einfachen kleinen Moleküls (Formaldehyd) kann analysiert werden welche elektronischen Übergänge Licht absorbieren.



In dieser Verbindung bildet das C-Atome aus dem 2s und mit zwei 2p-Orbitalen ein 2sp²-Hybridorbital: C \rightarrow (1s)²(2sp²)³(2p_z)

Elektronische Übergänge in Molekülorbitalen

Molekülorbitale des Formaldehyd

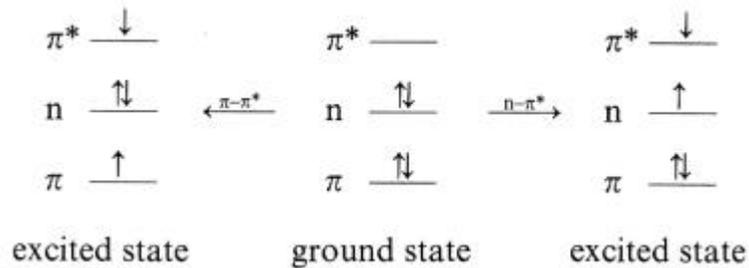
$2p_x$ -Orbital: σ -Bindung zum O

$2p_z$ -Orbital: π -Bindung zwischen O,C

$2p_y$ -Orbital: nicht-bindend, (lone-pair)

n-Orbital

Termschema



Welche Übergänge sind erlaubt ?

Symmetriebetrachtung:

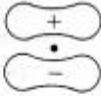
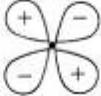
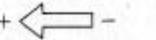
Die Gesamtwellenfunktion muss symmetrisch sein.

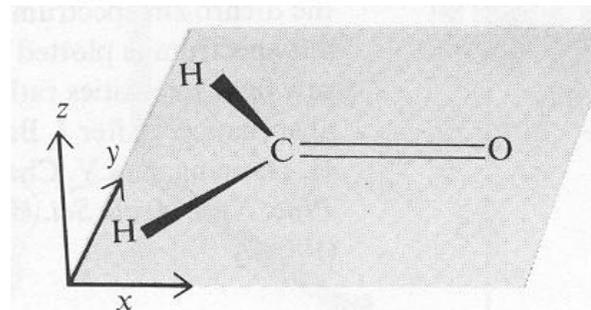
$$\Psi_p = 2p_z(C) + 2p_z(O)$$

$$\Psi_{p^*} = 2p_z(C) - 2p_z(O)$$

=> gilt nur für $\pi \rightarrow \pi^*$ entlang der Molekülachse !

Symmetrien der Molekülorbitale für Formaldehyd und für das Übergangsdipolmoment

Function:	Viewed along:		Symmetry reflected through:		
	x axis	y axis	xy	xz	yz
Molecular orbitals					
π			Odd	Even	Even
π^*			Odd	Even	Odd
n			Even	Odd	None
Dipole operators					
μ_x			Even	Even	Odd
μ_y			Even	Odd	Even
μ_z			Odd	Even	Even



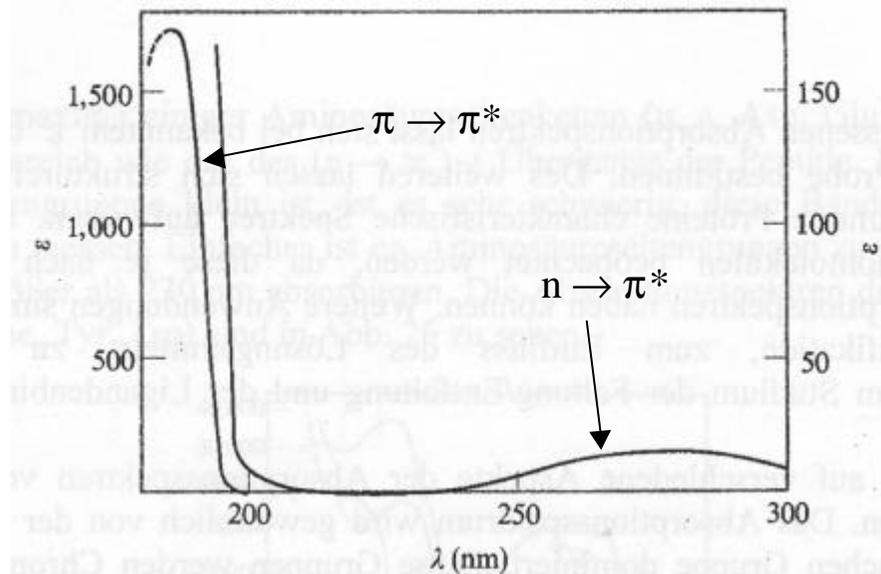
Elektronische Übergänge in Molekülorbitalen

Die Absorption für die folgenden Übergänge liegt im UV-Bereich:

$n \rightarrow \pi^*$ bei 280 nm

$\pi \rightarrow \pi^*$ bei 180 nm

Die Absorption von Aceton ist der des Formaldehyds sehr ähnlich.



Absorptionsspektrum von Aceton
CH₃-CO-CH₃

p-Elektronen in biologischen Molekülen

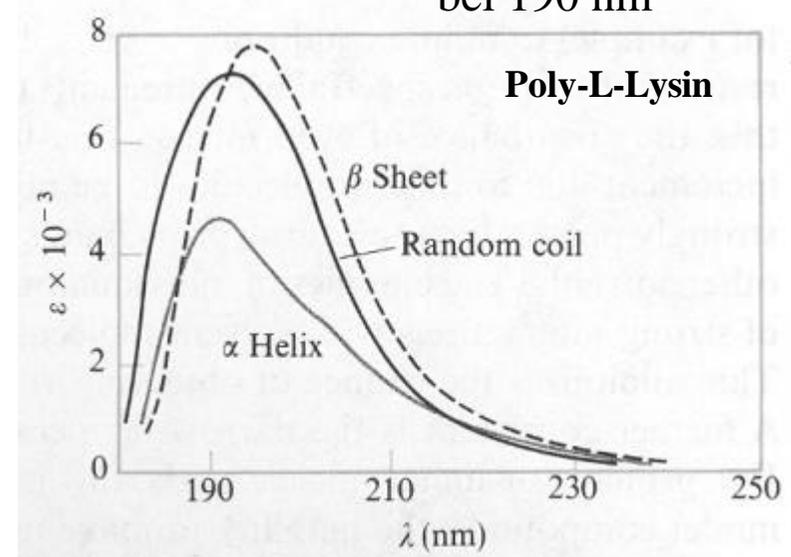
Peptidbindung: zwischen C und N

($n \rightarrow \pi^*$)-Übergang: typischerweise

bei 210 –220 nm

($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang: typischerweise

bei 190 nm

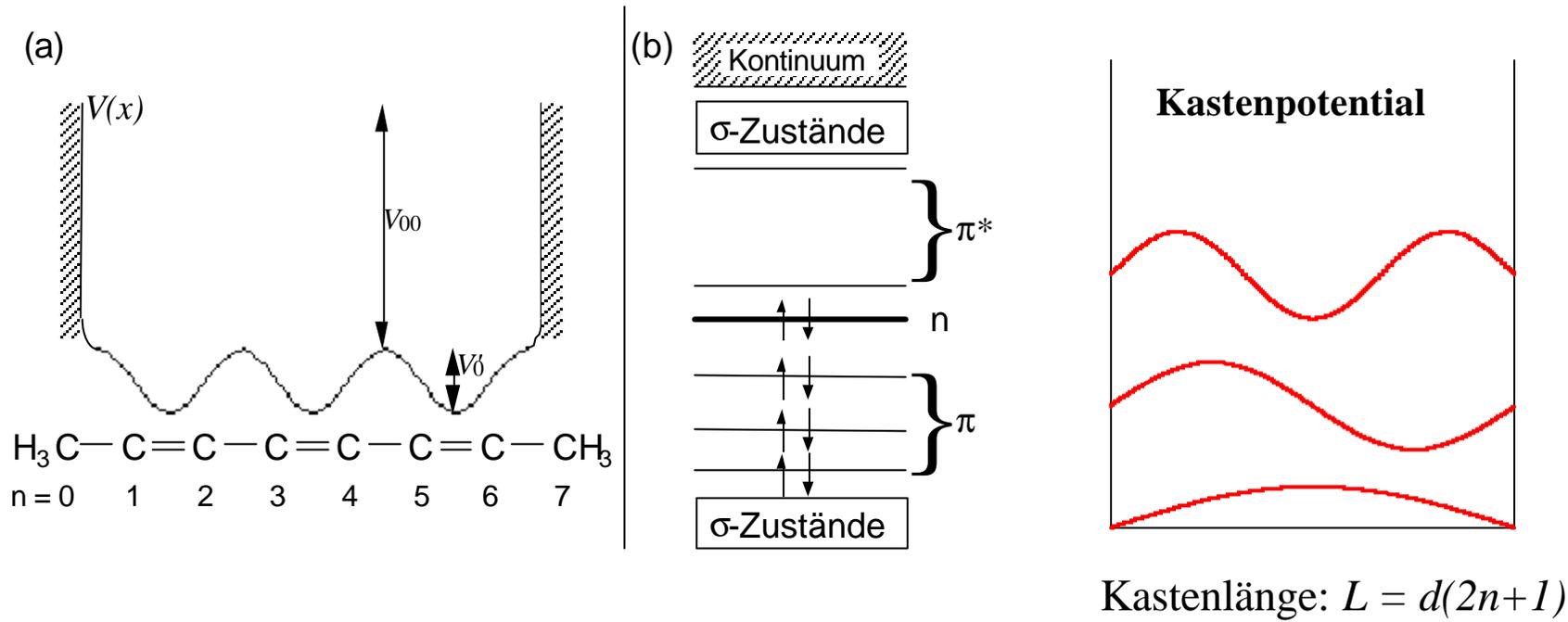


Ringstrukturen: delokalisierte Elektronen
Tyr, Trp, Phe, Chromophore, etc.

Elektronische Übergänge in Molekülorbitalen

p-Elektronen: Freies Elektronenmodell

In Molekülen mit konjugierten Doppelbindungen (z.B. auch Benzol) können die Bindungselektronen der p_z -Orbitale sich nahezu frei über eine große Ausdehnung bewegen. Zur Berechnung der Energiezustände kann in guter Näherung ein Kastenpotential angesetzt werden.



Abstand zwischen den C-Atomen: d
 Anzahl der Doppelbindungen: n
 Anzahl der C-Atome: $2n + 1$

r : Quantenzahl $\rightarrow k = \frac{r \cdot \pi}{L}$
 k : Wellenzahl

Elektronische Übergänge in Molekülorbitalen

Die Energie und er Impuls der stehenden Welle im Potentialkasten sind gegeben durch:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \hbar \cdot k = p$$

Durch Einsetzen von k ergibt sich für den Potentialkasten:

$$E = \frac{\hbar^2 r^2 \mathbf{p}^2}{2mL^2} = \frac{h^2 r^2}{8mL^2} = \frac{h^2 r^2}{8md^2 (2n+1)^2}$$

$$\Delta E_r = \frac{h^2(2r+1)}{8md^2 (2n+1)^2}$$

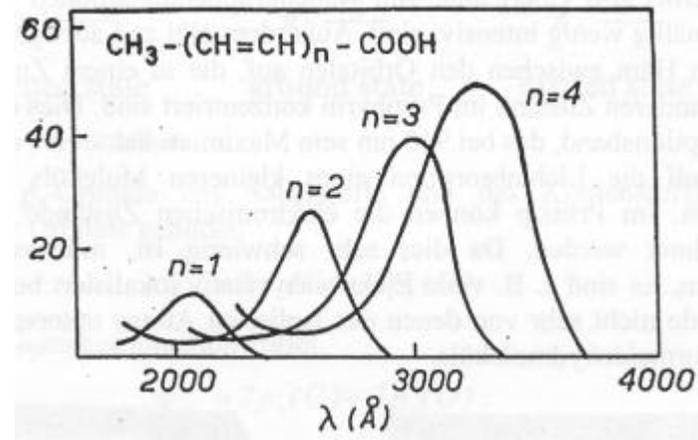
Abstände: C=C: 1.35; Å; C-C: 1.46 Å

=> realistischeres Model (wellenförmig);

Korrekturpotential $V_0' = 2.45 \text{ eV}$

$r \text{ @ } r+1$ geht über in $n \text{ @ } n+1$, da eine Doppelbindung einem Niveau im Kastenpotential entspricht.

Absorption konjugierter Kohlen-Wasserstoff-Ketten



Je delocalisierter die Elektronen sind, d.h. je länger die Kohlen-Wasserstoff-Kette, desto langwelliger ist die Absorption des Lichts.

$$\longrightarrow \Delta E_n = \frac{h^2}{8md^2 (2n+1)} - 0.83 \cdot \left(1 - \frac{1}{2n}\right) V_0'$$