

Franck-Condon-Prinzip

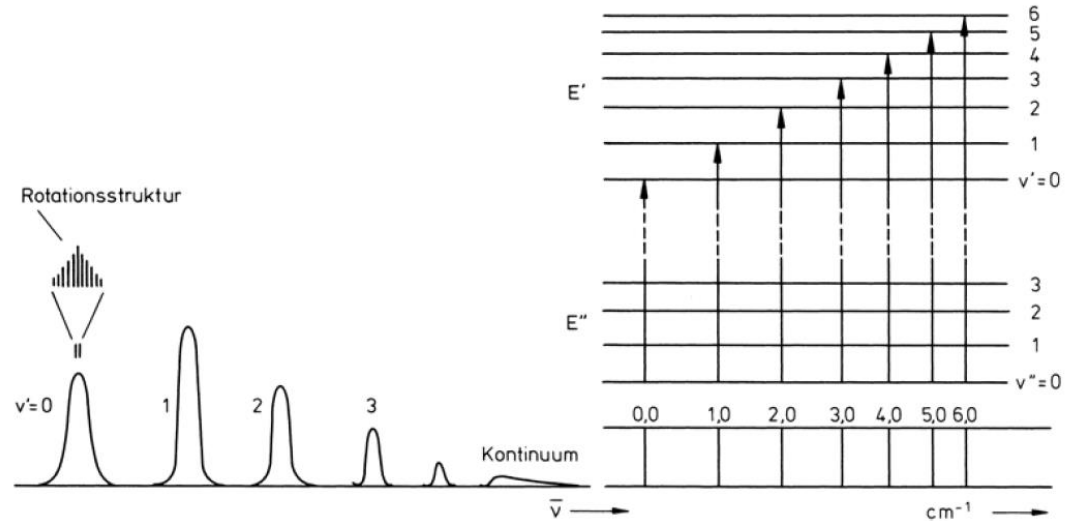
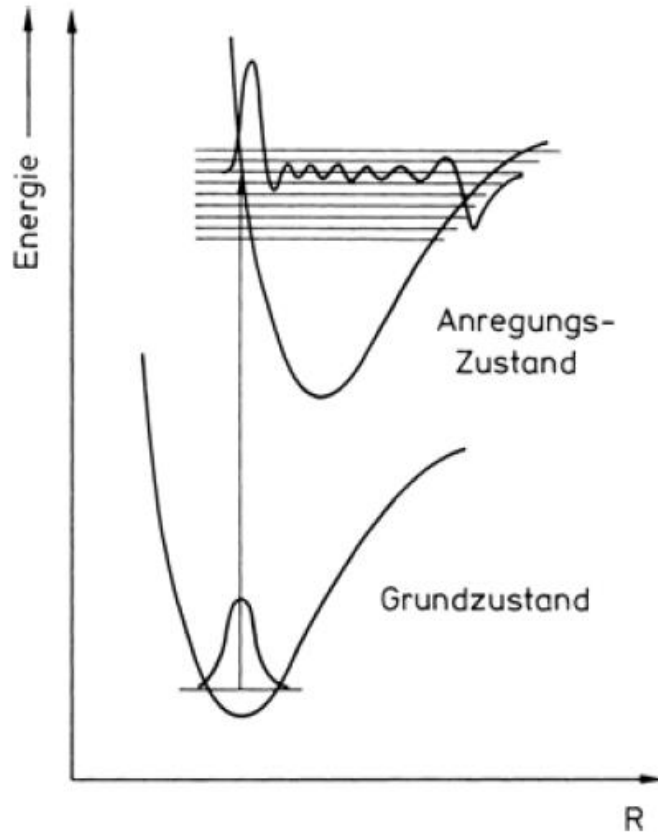


Abb. 14.2. *Linkes Teilbild:* Schema eines Bandensystems: Aus einem Grundzustand ($v'' = 0$) erfolgen Übergänge in verschiedene Schwingungsniveaus mit den Quantenzahlen $v' = 0, 1, 2, \dots$ mit unterschiedlicher Intensität. Dazu kommt die Rotationsstruktur. *Rechtes Teilbild:* Die Schwingungsstruktur bei der Absorption aus dem elektronischen Grundzustand E'' vom Niveau $v'' = 0$ in einen elektronischen Anregungszustand E' mit den Schwingungsniveaus $v' = 0, 1, \dots, 6$, wie im Spektrum zu beobachten, schematisch

Franck-Condon-Faktoren

$$\varphi''_0 = \left(\frac{1}{\alpha\pi^{1/2}} \right)^{1/2} e^{-x''^2/2\alpha^2} \quad x'' = (R - R_e'')$$

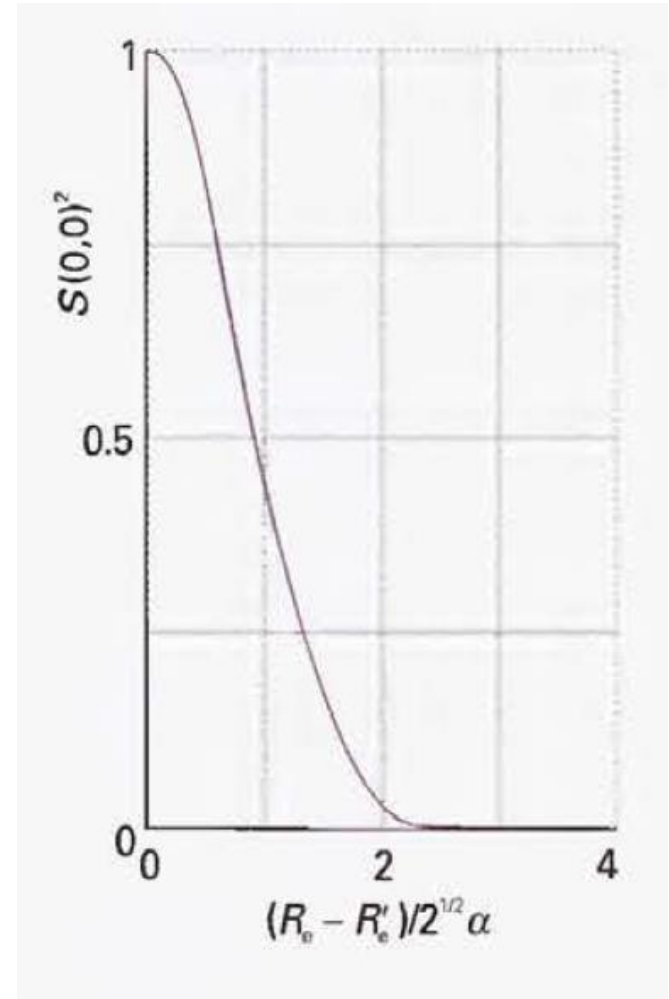
$$\varphi'_0 = \left(\frac{1}{\alpha\pi^{1/2}} \right)^{1/2} e^{-x'^2/2\alpha^2}$$

$$f = S(0,0)^2 = e^{-(R_e'' - R_e')/2\alpha^2}$$

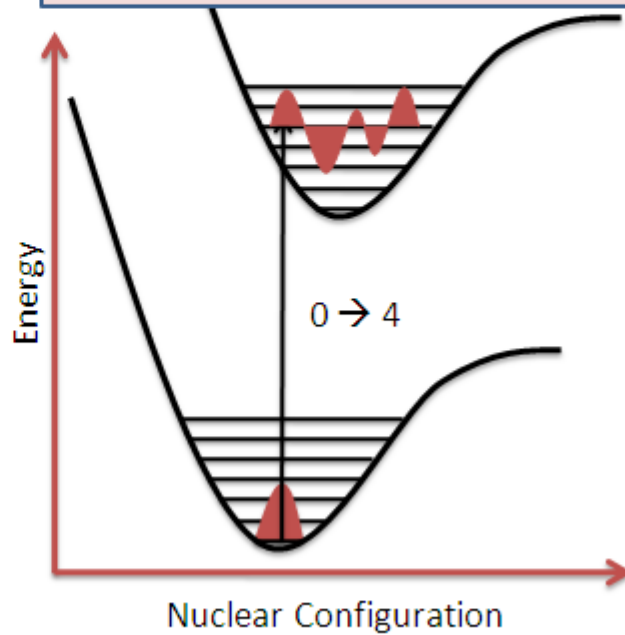
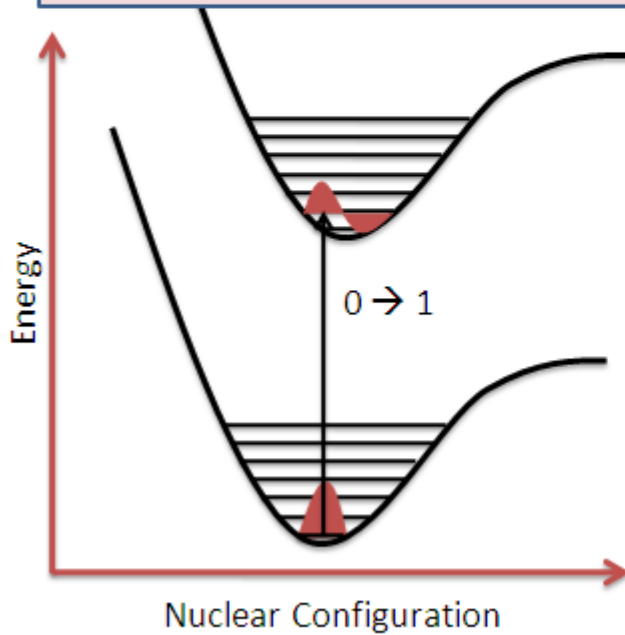
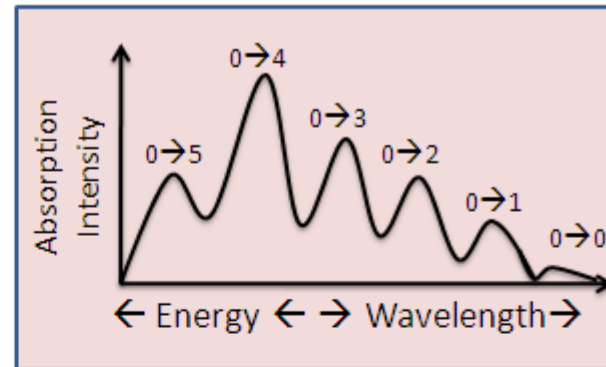
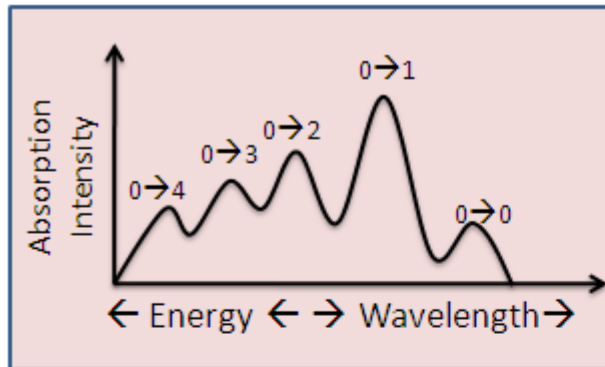
Br₂ ($R_e'' = 228$ pm, $R_e' = 266$ pm):

$$f = S(0,0)^2 = 5.1 \times 10^{-10}$$

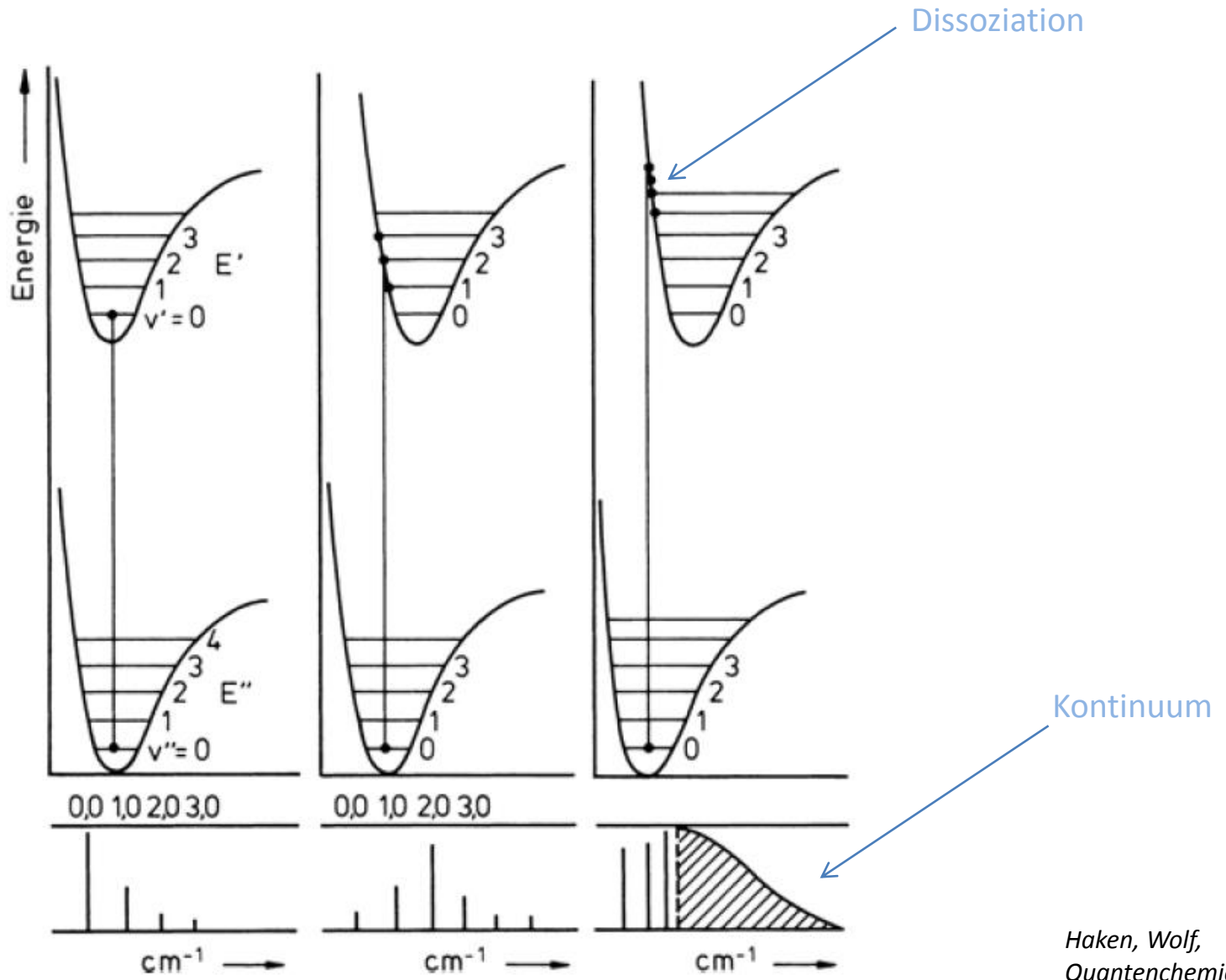
$$\alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk} \right)^{1/4}$$



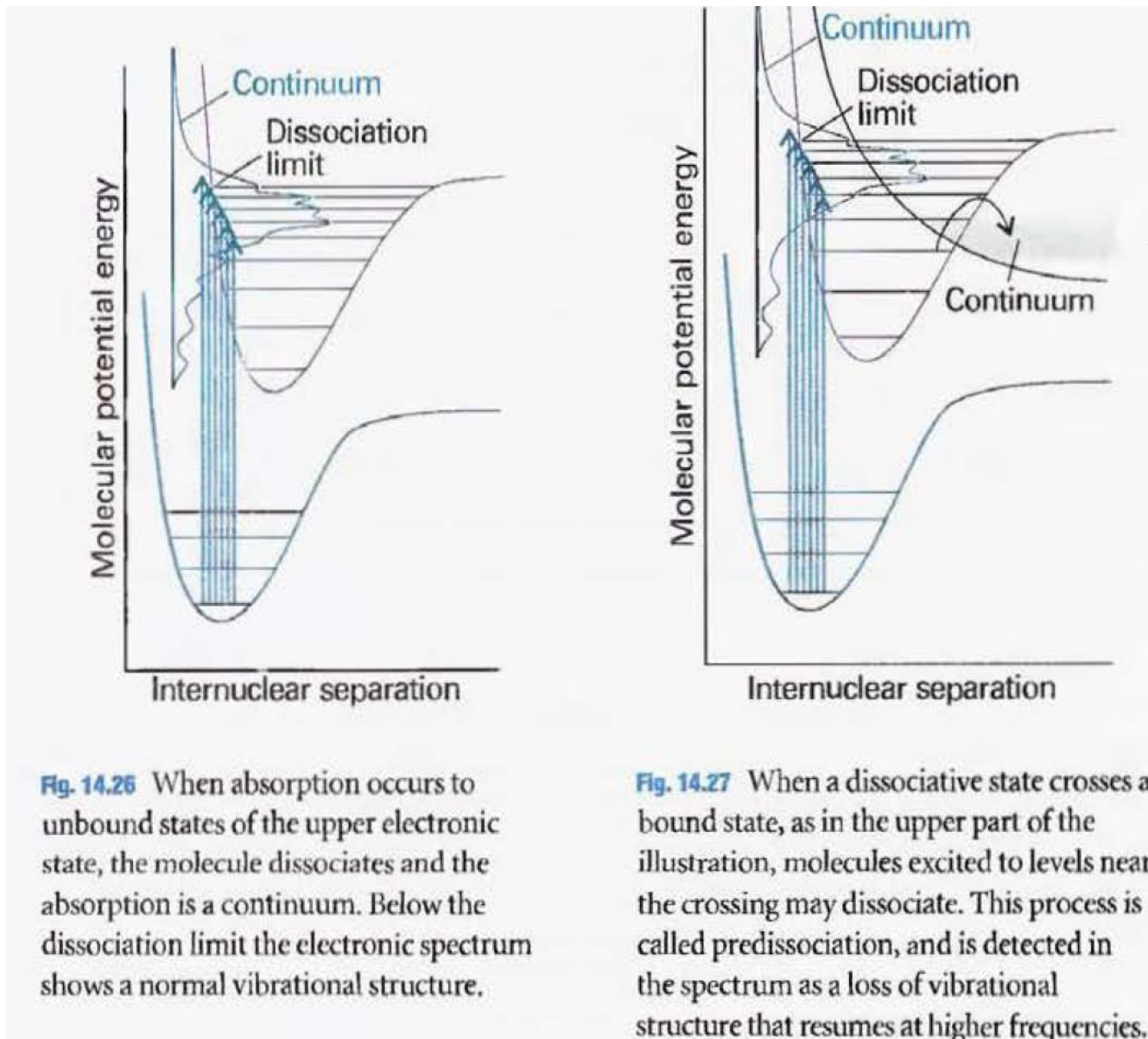
Franck-Condon-Prinzip



Franck-Condon-Prinzip



Schwingungsstruktur, Dissoziation und Prädissociation



Prädissociation

Photoelektronenspektroskopie

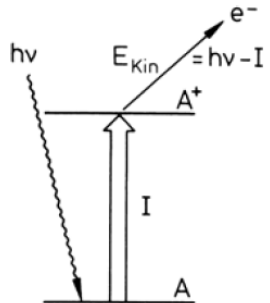


Abb. 15.14. Grundlage der Photoelektronen-Spektroskopie ist der Photoeffekt. Ein ankommendes Photon mit der Energie $h\nu$ ionisiert ein Atom oder Molekül (Ionisierungsenergie I). Die restliche Energie erscheint als kinetische Energie des freigesetzten Elektrons

Bspw. He(I),
58.43 nm
(21.22 eV)

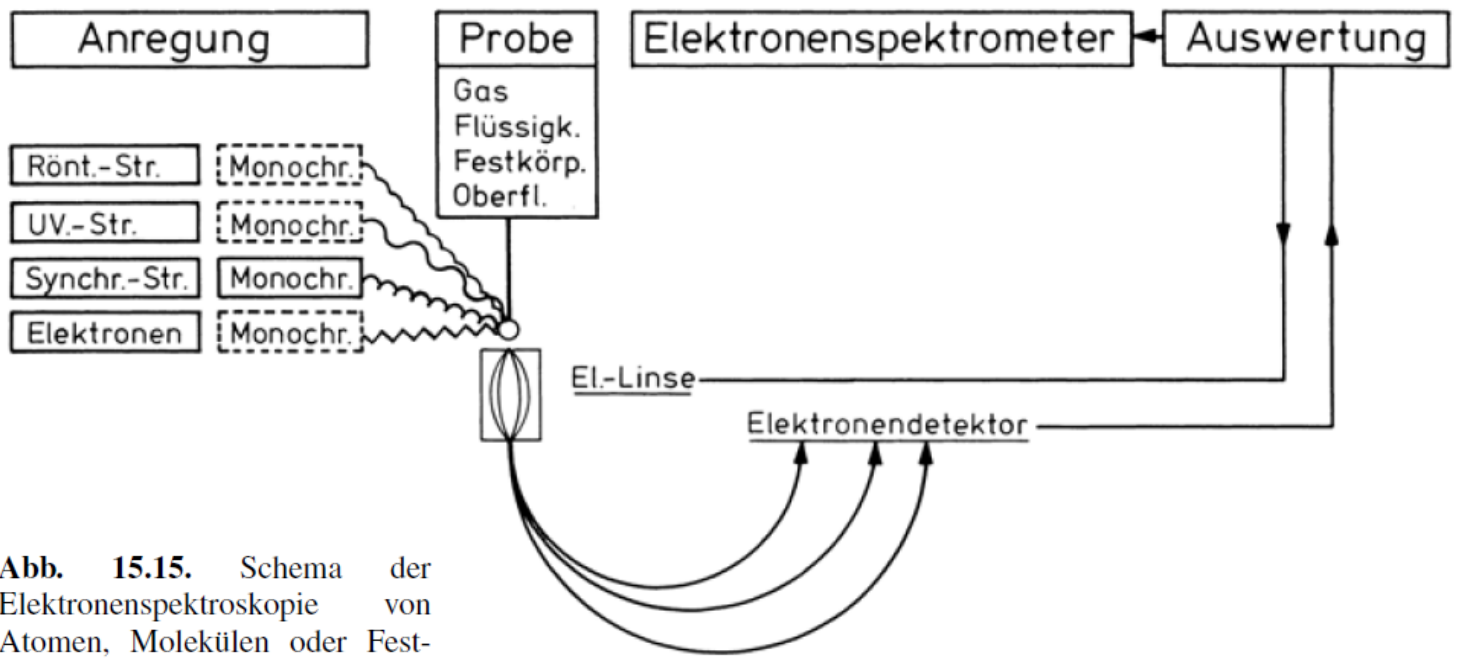
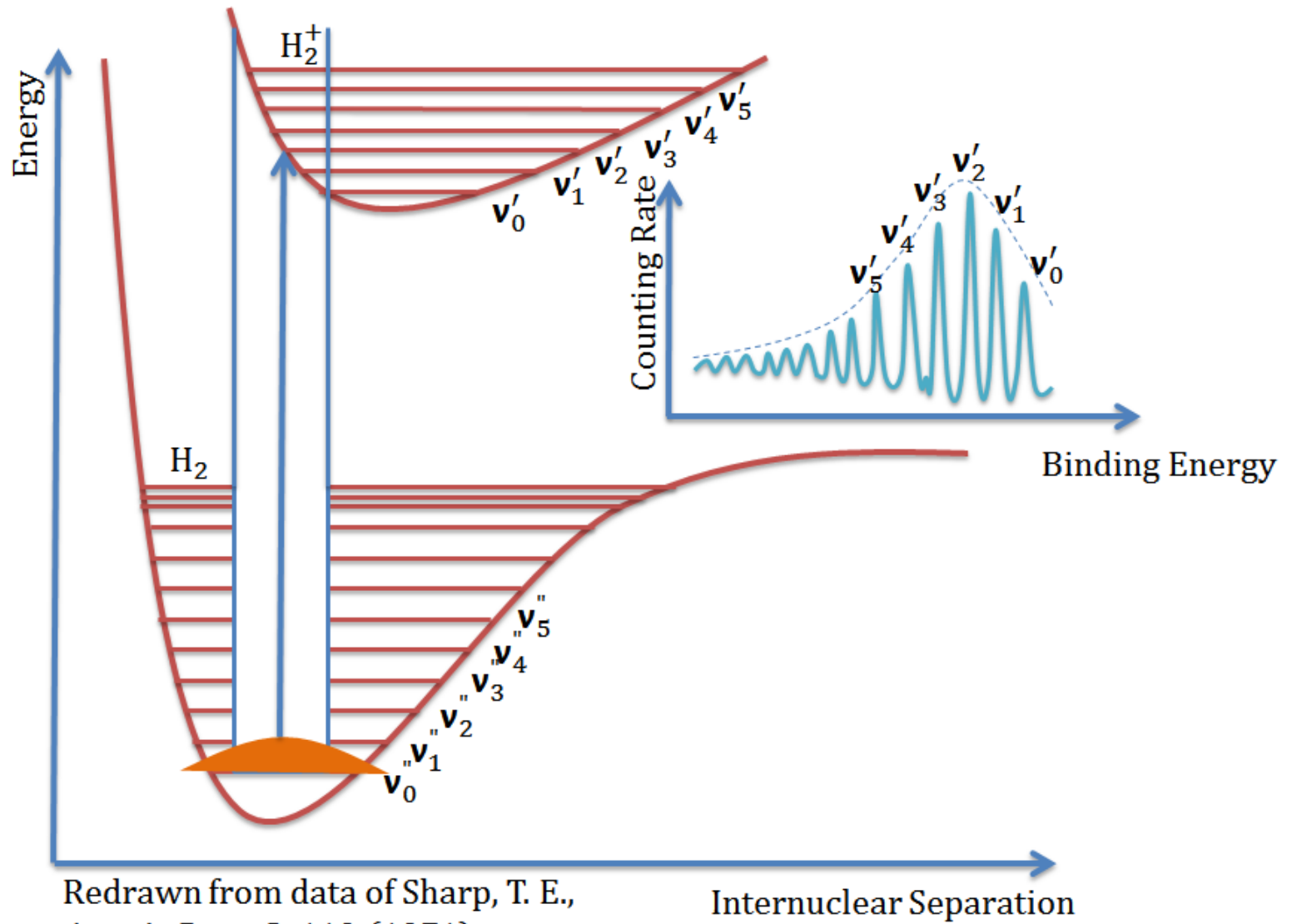


Abb. 15.15. Schema der Elektronenspektroskopie von Atomen, Molekülen oder Festkörpern. Die Anregung erfolgt mit Strahlung verschiedenen Typs, die möglichst gut monochromatisiert wird. Die herausgeschlagenen Elektronen werden fokussiert und in einem Elektronenspektrometer hinsichtlich ihrer kinetischen Energie analysiert, verstärkt und nachgewiesen. (Nach K. Siegbahn, Phys. Bl. 42, 1 (1986))

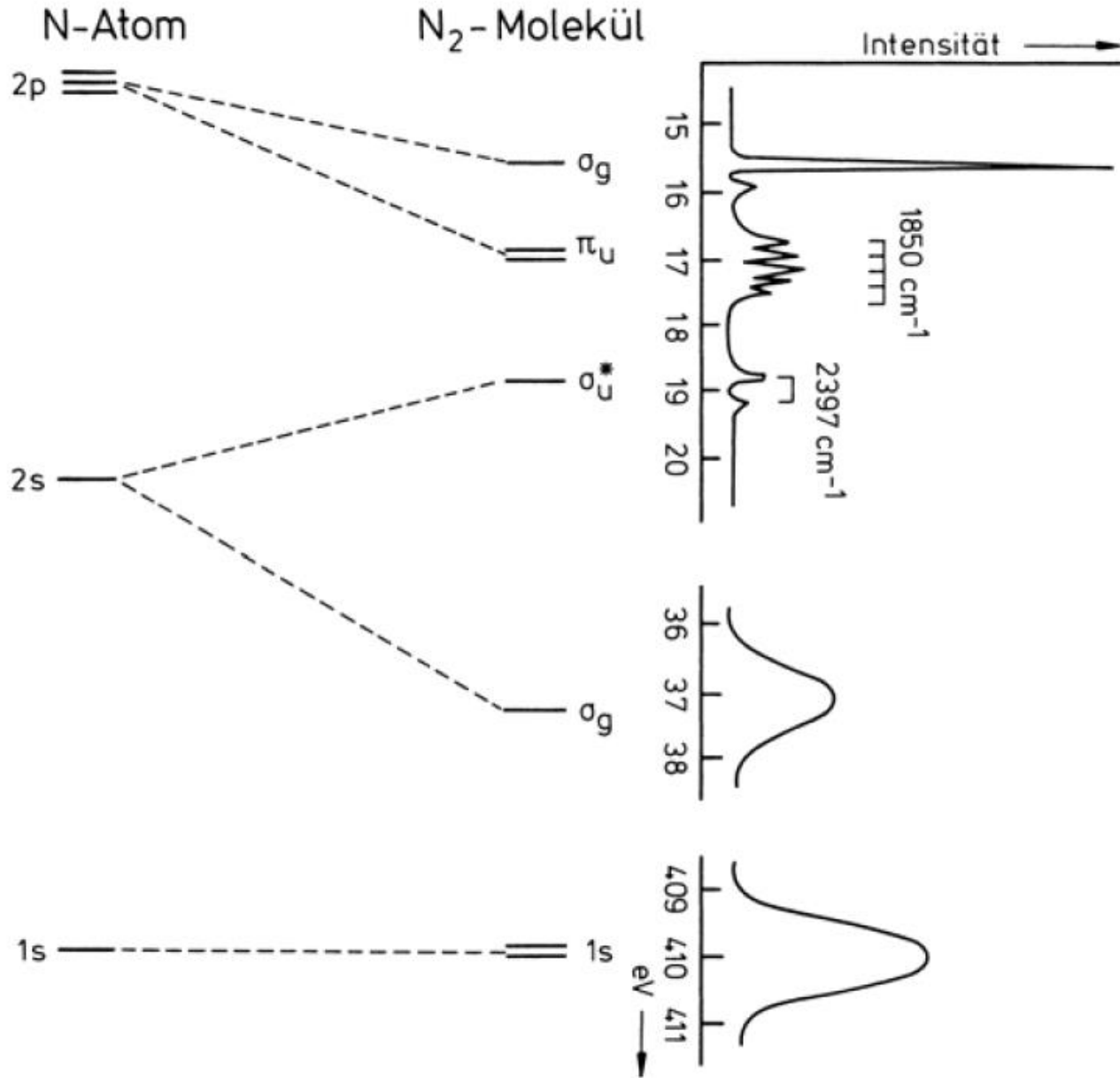
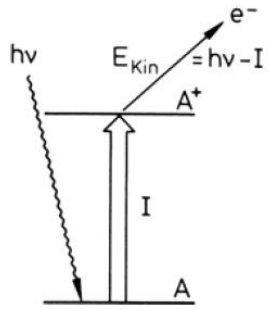
Photoelektronenspektroskopie



Redrawn from data of Sharp, T. E.,
Atomic Data, **2**, 119 (1971)

Fig. 3 Photoelectron spectrum of the ionization of H_2

Photoelektronenspektroskopie



*Haken, Wolf,
 Quantenchemie
 und
 Molekülspektro
 skopie*

Photoelektronenspektroskopie

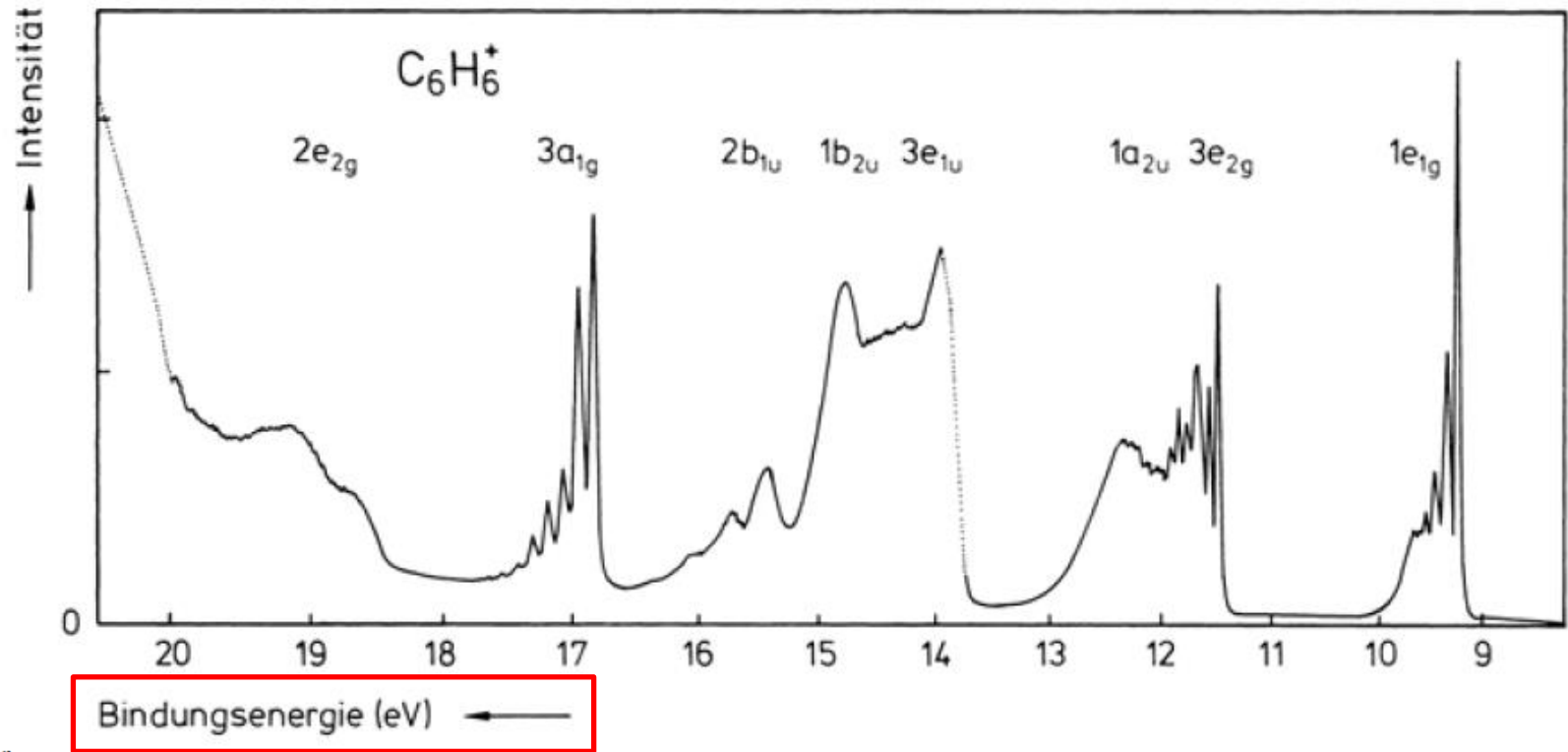
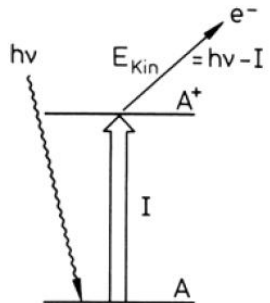
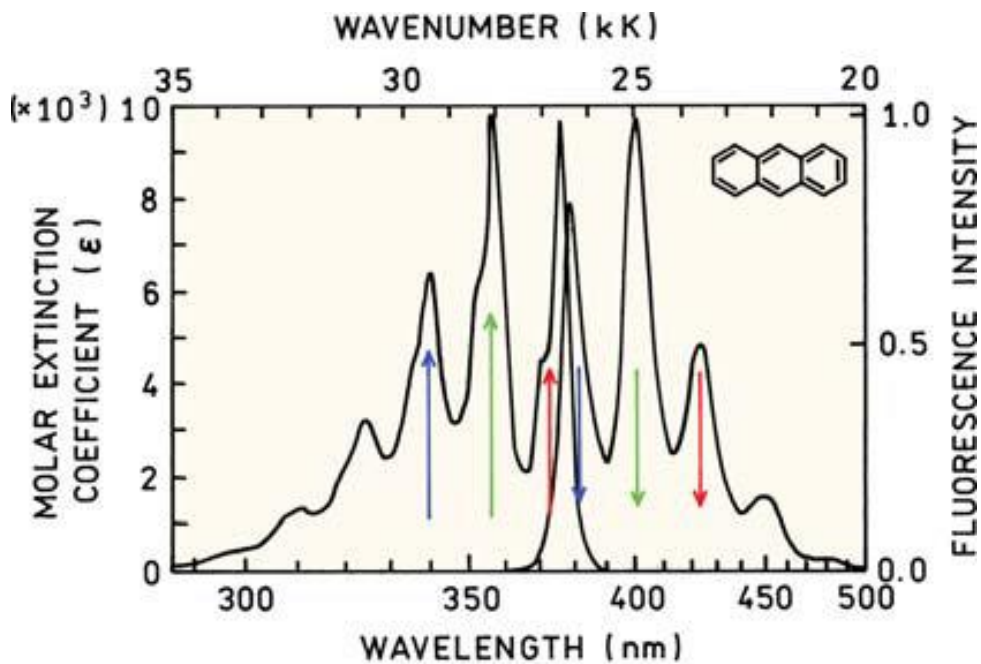


Abb. 15.18. Photoelektronenspektrum der Valenzelektronen von Benzol, C_6H_6 , bei Anregung mit der Linie He I, $h\nu = 21,22$ eV des Helium-Gasspektrums. Die Zuordnung der gemessenen Bindungsenergien zu Molekülorbitalen gelingt eindeutig, soll hier aber nicht im einzelnen erläutert werden. Auch vibronische Struktur ist erkennbar. (Mehr bei L. Karlsson, L. Mattson, R. Jadrny, T. Bergmark und K. Siegbahn, Physica Scripta **14**, 230 (1976))

Haken, Wolf,
Quantenchemie
und
Molekülspektroskopie

Absorption und Fluoreszenz

“mirror image rule”



Franck-Condon Energy Diagram

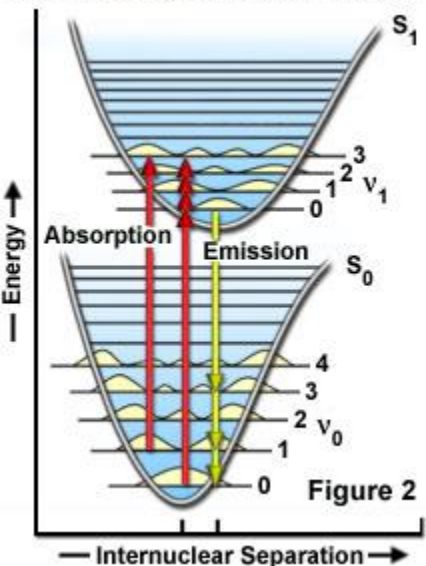
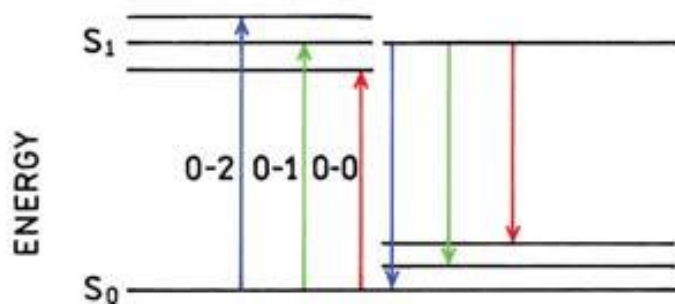


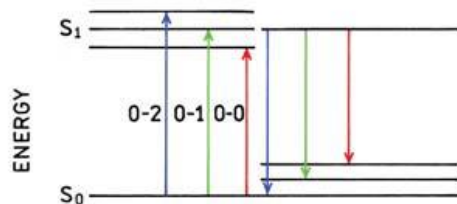
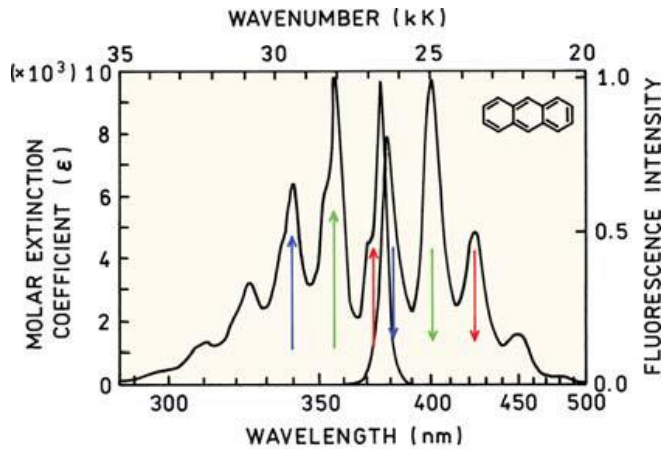
Figure 2



Lakowicz, Principles of Fluorescence, 3rd

Fluoreszenz – Parameter

“mirror image rule”



Lakowicz, 3rd

Fluoreszenzparameter

- spektrale Eigenschaft von Absorption, Emission
- Quantenausbeute ϕ
- Relative Helligkeit
- Lebensdauer τ
- Anisotropie r
- Energietransfer zwischen Farbstoffen
- zeitliche Schwankung der Emission $F(t)$

Beobachtungsparameter

(Information über die Biomoleküle)

- chemische Umgebung (pH, Polarität, etc.)
- räumliche Orientierung und Beweglichkeit
- Diffusion (Translation)
- Rotation
- intramolekulare Bewegungen
- (z.B. Konformationsänderungen, Entfaltung, etc.)
- Protein-Liganden-Wechselwirkung