

10. Übungsblatt zur Vorlesung SMKS-1 (WS 25/26)

Seidel/Kühnemuth

Abgabe bis Sonntag 11.1.2026, 24:00 Uhr
Besprechung: Dienstag, 13.1.2026

Wiederholungsfragen:

- 10.1)** Was ist die Essenz des Franck-Condon-Prinzips (in Worten und Formeln)?
- 10.2)** Welche Eigenschaften misst man mit dissoziativen Übergängen? Begründen Sie die Antwort.
- 10.3)** Begründen Sie, warum das Fluoreszenzlicht gegenüber der Anregung Stokes-verschoben ist. Welche (historischen) Experimente gab es dazu und welche molekularen Prozesse sind dafür verantwortlich?
- 10.4)** Was versteht man bezgl. der Stokes-Verschiebung unter der spektralen Antwortfunktion?
- 10.5)** Welche Prozesse (Bewegungen) sind bei der Relaxation wichtig? Welche mikroskopischen Wechselwirkungen werden dafür verantwortlich gemacht?

Aufgabe 41: Molekülsymmetrien

Welche Symmetrieelemente (Art und Anzahl) enthalten folgende Moleküle:

- a) NO₂,
- b) N₂O,
- c) CHCl₃,
- d) H₂C=CH₂,
- e) cis CHCl=CHCl,
- f) trans CHCl=CHCl,
- g) Naphthalin,
- h) Anthracen und
- i) die drei Dichlorbenzole?

Aufgabe 42: Franck-Condon-Faktoren (I)

Im Grundzustand beträgt die Bindungslänge von Kohlenmonoxid 113 pm und die Schwingungswellenzahl liegt bei 2140 cm⁻¹. Für einen elektronisch angeregten Zustand liegt die Bindungslänge (Gleichgewicht) bei 124 pm. Gehen Sie - sehr grob genähert - davon aus, dass dieser Zustand die gleiche Schwingungsfrequenz wie der Grundzustand aufweist und die Potentiale harmonisch sind.

a) Klassische Betrachtung: Zeichnen Sie die Schwingungspotentiale und tragen Sie den vertikalen Übergang zwischen den beteiligten elektronischen Potentialen ein, startend von der S₀-Geometrie. (Hinweis: berechnen Sie aus den Angaben die Kraftkonstante für die Schwingung). Ermitteln Sie zeichnerisch die Verschiebung des Maximums der elektronischen Absorption relativ zur 0-0-Energie ($E_{0,0}$) durch zusätzliche Schwingungsanregung.

b) Quantenmechanische Betrachtung: Geben Sie die Franck-Condon-Faktoren für die ersten sieben vibronischen Übergänge an und skizzieren Sie die Struktur des Übergangs. Vergleichen und diskutieren Sie das Ergebnisse für Energieniveaus mit dem Wert aus a).

Hinweis: Die FC-Faktoren berechnen sich über die folgende Formel:

$$FC_{v,0} = \left(\frac{m_r \omega r_D^2}{2\hbar} \right)^v \frac{1}{v!} \exp \left(-\frac{m_r \omega r_D^2}{2\hbar} \right),$$

mit der Kreisfrequenz der Schwingung ω , der reduzierten Masse m_r , der Differenz der Gleichgewichtsabstände r_D und der Schwingungsquantenzahl v .

Aufgabe 43: Franck-Condon-Faktoren (II)

Betrachten Sie den Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen mit den Bindungslängen R_e und R_e' und identischen Kraftkonstanten. Berechnen Sie den Franck-Condon-Faktor für den 0-0 Übergang und zeigen Sie, dass er maximal ist wenn die Bindungslängen identisch sind. Dazu müssen Sie das Überlappungsintegral $S(0,0)$ der beiden Schwingungsgrundzustände berechnen. Für $v = 0$ können Anharmonizitäten vernachlässigt und die Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators benutzt werden:

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{1}{a\sqrt{\pi}}} e^{-x^2/2a^2} \quad \text{und} \quad \psi_0' = \sqrt{\frac{1}{a\sqrt{\pi}}} e^{-x'^2/2a^2}$$

mit $x = (R - R_e)$, $x' = (R - R_e')$ und $a^2 = \hbar / \sqrt{mk}$.