

### 10.1) Was ist die Essenz des Franck-Condon-Prinzips (in Worten und Formeln)?

el. Übergänge so schnell, dass sich Kerne praktisch nicht bewegen  $\rightarrow$  Übergang „vertikal“ im Potentialdiagramm  
 $I_{v \rightarrow v'} \propto |\langle \psi_{v'} | \hat{\mu} | \psi_v \rangle|^2$   $\psi = \psi_{el} \chi_{vib} \rightarrow I_{v \rightarrow v'} \propto |\langle \psi_{el}^v | \hat{\mu} | \psi_{el}^{v'} \rangle|^2 \cdot |\langle \chi_v | \chi_{v'} \rangle|^2$

### 10.2) Welche Eigenschaften misst man mit dissoziativen Übergängen? Begründen Sie die Antwort.

- Dissoziationsenergien & Potentialkurven angeregter Zustände
- $\hookrightarrow$  kein gebundener Endzustand: Kontinuum hat Informationen zu Bindungsstärke & Abstoßung

### 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?

- nach Anregung  $\rightarrow$  Relaxation in anger. Zustand über Schwingung vor Emission  $\rightarrow$  Emission aus energieärmeren Zustand
- $\hookrightarrow$  Stokes: Fluoreszenz stets längerwellig  $\Rightarrow$  vibr. Relaxation & Lösungsmittelumlagerung

### 10.4) Was versteht man bezgl. der Stokes-Verschiebung unter der spektralen Antwortfunktion?

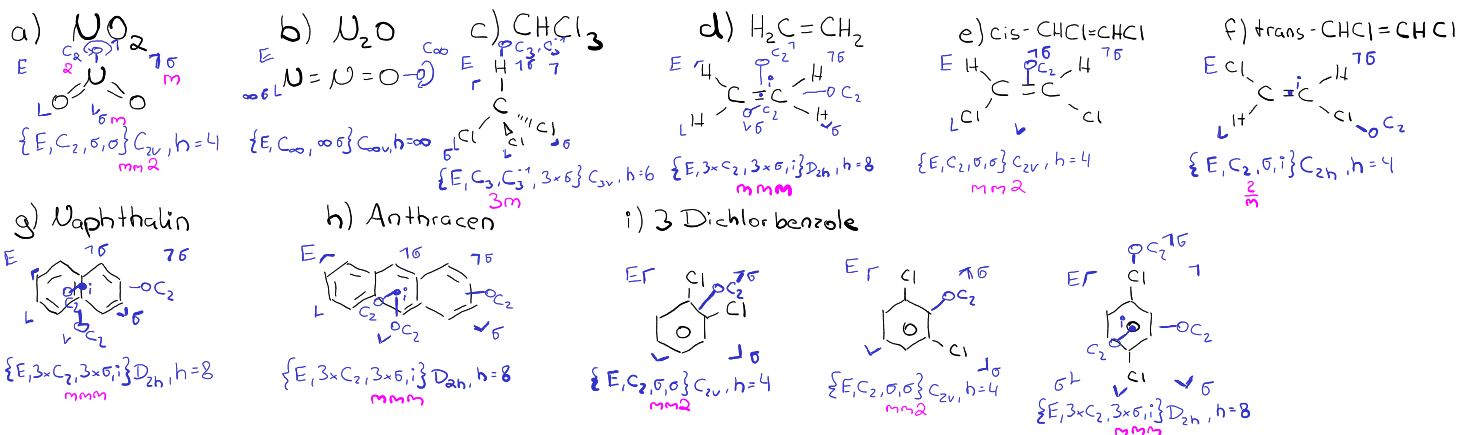
- wie reagiert Medium auf el. Anregung? wie passt sich Umgebung zeitlich an?
- $\hookrightarrow$  Bestimmung Form & Größe der Stokes-Verschiebung

### 10.5) Welche Prozesse (Bewegungen) sind bei der Relaxation wichtig? Welche mikroskopischen Wechselwirkungen werden dafür verantwortlich gemacht?

- Schwingungs- & Lösungsmittelrelaxation, Rotationen & strukturelle Umordnung
- $\hookrightarrow$  Stöße, Dipol-Dipol-WW & Solvationskräfte

#### Aufgabe 41: Molekülsymmetrien

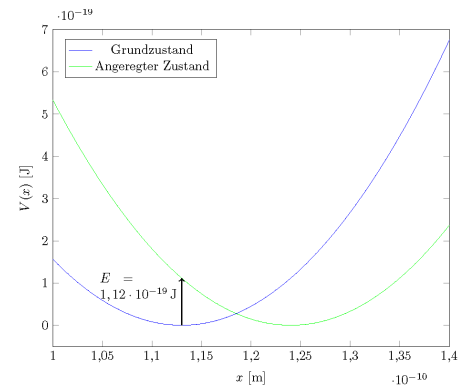
Welche Symmetrieelemente (Art und Anzahl) enthalten folgende Moleküle:



#### Aufgabe 42: Franck-Condon-Faktoren (I)

Im Grundzustand beträgt die Bindungslänge von Kohlenmonoxid 113 pm und die Schwingungswellenzahl liegt bei  $2140 \text{ cm}^{-1}$ . 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  $S_0$ -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.



$$k = \omega^2 \mu = (2\pi c \tilde{\nu})^2 \frac{m_e m_0}{m_e + m_0} = 1851 \frac{\text{J}}{\text{m}} \quad V(x) = \frac{k}{2} (x - x_0)^2 \quad E = 1,12 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\hat{=} 1,12 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot 5,03412 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{J}} = 5638 \text{ cm}^{-1}$$

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 Ergebnis für Energieniveaus mit dem Wert aus a).

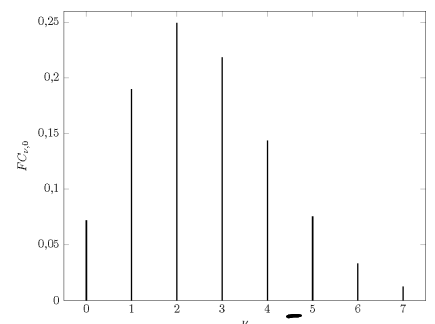
Hinweis: Die FC-Faktoren berechnen sich über die folgende Formel:

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

mit der Kreisfrequenz der Schwingung  $\omega$ , der reduzierten Masse  $m_r$ , der Differenz der Gleichgewichtsabstände  $r_D$  und der Schwingungsquantenzahl  $v$ .

$$FC_{v,0} = \left( \frac{m_r \omega r_D^2}{2\hbar} \right)^v \frac{1}{v!} e^{-\frac{m_r \omega r_D^2}{2\hbar}} \quad v \quad 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7$$

$$FC_{v,0} \quad 0,0721 \quad 0,1897 \quad 0,2493 \quad 0,2185 \quad 0,1436 \quad 0,0755 \quad 0,0331 \quad 0,0124$$



$$\tilde{\nu} = 2 \cdot 2140 \text{ cm}^{-1} = 4280 \text{ cm}^{-1}$$

$\tilde{\nu}_a > \tilde{\nu}_b$ , aber  $\tilde{\nu}_a$  durch klass. Annahme fehlerbehafteter

**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  $a^2 = \hbar / \sqrt{mk}$ .

$$S(0,0) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0 \psi_0' dx = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2a^2} + (-\frac{x'^2}{2a^2})} dx = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(R-R_e)^2}{2a^2} - \frac{(R-R_e')^2}{2a^2}} dx = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{2RR_e + 2RR_e' + R_e^2 - R_e'^2}{2a^2}} dx$$

für  $R_e = R_e'$   $S(0,0) = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{0}{2a^2}} dx = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} 1 dx \quad \text{maximal}$