

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

$$\text{el. Übergänge so schnell, dass sich Kerne praktisch nicht bewegen} \rightarrow \text{"Übergang, vertikal" im Potentialdiagramm}$$

$$|_{\nu \rightarrow \nu'} \propto |\langle \psi_\nu | \hat{\mu} | \psi_{\nu'} \rangle|^2 \quad \psi = \psi_{\text{el}} \chi_{\text{vio}} \rightarrow |_{\nu \rightarrow \nu'} \propto |\langle \psi_{\text{el}}^\nu | \hat{\mu} | \psi_{\text{el}}^{\nu'} \rangle|^2 \cdot |\chi_{\nu'} / \chi_{\nu'}|^2$$

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

- Dissoziationsenergien & Potentialkurven angeregter Zustände  
↳ 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 angeregter 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?

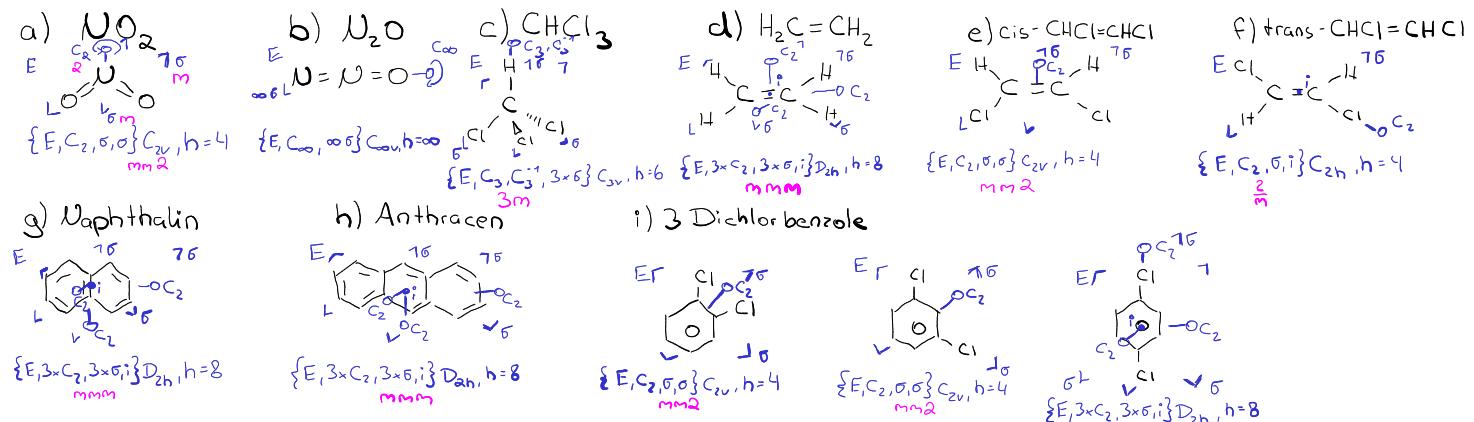
- wie reagiert Medium auf el. Anregung? wie passt sich Umgebung zeitlich an?  
 ↳ Bestimmung Form & Größe der Stokes-Verschiebung

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

- Schwingungs- & Lösungsmittelrelaxation, Rotationen & strukturelle Umordnung  
↳ Stöße, Dipol-Dipol-Wks & 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.

$$k = \omega^2 \mu = (2\pi c \sigma)^2 \frac{m_c m_o}{m_c + m_o} = 1851 \frac{\text{N}}{\text{m}} \quad V(x) = \frac{k}{2} (x - x_0)^2 \quad E = 1,12 \cdot 10^{-15} \text{ J} \\ \approx 1,12 \cdot 10^{-15} \text{ J} \cdot 5,03412 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{J}} = 5638 \text{ cm}^{-1}$$

**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 Ergebnisse für Energieniveaus mit dem Wert aus a).

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

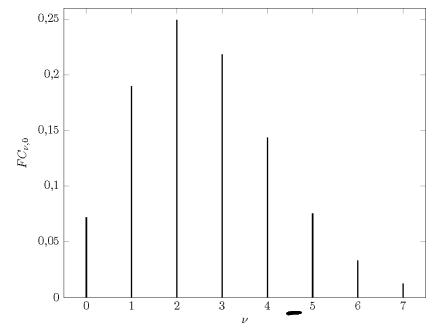
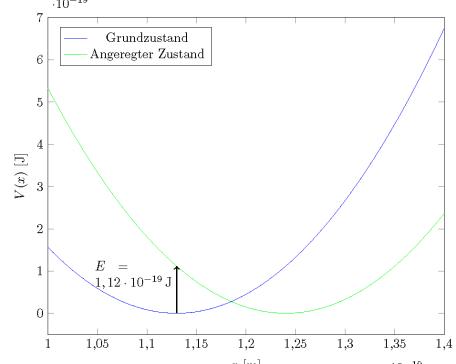
$$FC_{\nu,0} = \left( \frac{m_r \omega r_D^2}{2\hbar} \right)^\nu \frac{1}{\nu!} \exp \left( -\frac{m_r \omega r_D^2}{2\hbar} \right),$$

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

$$FC_{v,0} = \left( \frac{M_r \omega r_D^2}{2\pi} \right)^{\frac{v}{r!}} e^{-\frac{M_r \omega r_D^2}{2\pi}}$$

v	0	1	2	3	4	5	6	7
$FC_{v,0}$	0,0721	0,1897	0,2493	0,2185	0,1436	0,0755	0,0331	0,0124

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



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

$$S(0,0) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0 \psi'_0 dx = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2a^2} + \left(-\frac{x'^2}{2a^2}\right)} dx = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(R-R_e)^2}{2a^2} - \frac{(R-R_e')^2}{2a^2}} dx = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{-2RR_e + 2RR_e' + R_e^2 - R_e'^2}{2a^2}} dx$$

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