

Abgabe am 22.12.2017 in der jeweiligen Übungsgruppe

Besprechung am 12.01.2018, 11-12/12-13 h

Übungsblatt 9

Aufgabe 1 (Symmetrischer Kreisel des Typs X_3Y)

- a) Ammoniak weist einen N-H-Abstand r von 101,4 pm und einem HNH-Winkel θ von $106,78^\circ$ auf. Bestimmen Sie $I_{||}$ anhand der Symmetrie und berechnen Sie die Rotationskonstanten A und B.

Das Trägheitsmoment senkrecht (I_{\perp}) zur Molekülachse ist gegeben durch:

$$I_{\perp} = m_X r^2 (1 - \cos\theta) + \frac{m_X m_Y}{m_{\text{Molekül}}} r^2 (1 + 2\cos\theta)$$

Aufgabe 2 (Elektronische Absorptionsspektrum von O_2)

Das elektronische Absorptionsspektrum von O_2 weist eine Vibrationsstruktur auf, die bei 56876 cm^{-1} in ein Kontinuum übergeht. Der angeregte elektronische Zustand dissoziiert in ein O-Atom im Grundzustand und ein angeregtes O-Atom, dessen Anregungsenergie mit Hilfe des Atomspektrums zu 15875 cm^{-1} bestimmt wurde. Berechnen Sie die Dissoziationsenergie (in kJ/mol) von O_2 im Grundzustand.

Aufgabe 3 (Franck-Condon-Faktor)

Zur Beschreibung von gleichzeitig stattfindenden elektronischen und vibratorischen Übergängen benötigt man die vollständigen Elektronen- und Schwingungswellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung können diese Wellenfunktionen als Produkt von Elektronen- ($\varphi_{\varepsilon}(r)$) und Schwingungswellenfunktionen ($\varphi_{\nu}(r)$) dargestellt werden. Das Übergangsdipolmoment für die Anregung $\varepsilon_f, \nu_f \leftarrow \varepsilon_i, \nu_i$ ist daher näherungsweise gegeben durch:

$$\vec{\mu}_{f \leftarrow i} = -e \int \varphi_{\varepsilon_f}^*(r) \hat{r} \varphi_{\varepsilon_i}(r) d\tau_{\text{Elektron}} \cdot \int \varphi_{\nu_f}^*(r) \varphi_{\nu_i}(r) d\tau_{\text{Kern}}.$$

Das zweite Integral ist hierbei das sogenannte Überlappungsintegral S_{ν_i, ν_f} zwischen den Schwingungswellenfunktionen von elektronischem Anfangs- und Endzustand. Die Intensität eines solchen Übergangs hängt vom Quadrat des Übergangsdipolmoments $|\vec{\mu}_{f \leftarrow i}|^2$ ab („Fermi's Golden Rule“), also folglich auch von S_{ν_i, ν_f}^2 . Letztere Größe bezeichnet man als Franck-Condon-Faktor des Übergangs $\varepsilon_f, \nu_f \leftarrow \varepsilon_i, \nu_i$.

Abgabe am 22.12.2017 in der jeweiligen Übungsgruppe

Besprechung am 12.01.2018, 11-12/12-13 h

- a) Betrachten Sie den Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen mit den Bindungslängen R_{eq} (Grundzustand) und R'_{eq} (angeregter Zustand) und identischen Kraftkonstanten. Die Potentialkurven können näherungsweise als Harmonische Oszillatoren betrachtet werden. Berechnen Sie den Franck-Condon-Faktor für den 0-0-Übergang und zeigen Sie, dass er maximal ist, wenn die Bindungslängen identisch sind.
- b) Für Br_2 ist $R_{\text{eq}} = 228 \text{ pm}$ und es existiert ein elektronisch angeregter Zustand mit $R'_{\text{eq}} = 266 \text{ pm}$. Die Schwingungswellenzahl $\tilde{\nu}_{\text{vib}}$ beträgt 250 cm^{-1} . Ist der 0-0-Übergang zu beobachten?