

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  $\theta$  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  $56876 \text{ cm}^{-1}$  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  $15875 \text{ cm}^{-1}$  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  $S_{\nu_i, \nu_f}$  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  $S_{\nu_i, \nu_f}^2$ . 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  $R_{\text{eq}}$  (Grundzustand) und  $R'_{\text{eq}}$  (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  $\text{Br}_2$  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  $250 \text{ cm}^{-1}$ . Ist der 0-0-Übergang zu beobachten?