Das Franck-Condon-Prinzip

Theoretische Grundlangen und numerische Berechnungen für das Na2 Molekül

Bachelorarbeit

von
Roland Scheidel

Karl-Franzens-Universität Graz
Institut für Physik

Betreuer: Assoz.-Prof. Dr. Peter Puschnig

Graz, 2021

Abstract

The Franck-Condon principle describes the transition between different molecular vibronic states occurring together with a change of the electronic excitation of a molecule. From this principle, the calculation of the Franck-Condon factors follows, which give the probability for transitions between different vibronic states. To a certain degree, the Franck-Condon principle can be understood within classical physics, but for a deeper understanding, a quantum mechanical description of molecules and its interaction with light is needed, of which this thesis aims to give an overview. Since molecular systems are generally complicated many-body problems, various approximations are necessary. An important part for the calculation of Franck-Condon factors is the modelling of the electronic potential which governs the nuclear motion. Analytical methods to calculate Franck-Condon factors exist for the simplest case of a harmonic oscillator potential, but for more realistic models, the usage of numerical methods is necessary. In the practical part of this thesis, such methods are applied to the Na2 molecule. For the calculation of the Franck-Condon factors, spectroscopically gained Rydberg–Klein–Rees potentials taken from literature are used, and the results are compared with a harmonic potential and the Morse potential.

Kurzfassung

Das Franck-Condon-Prinzip beschreibt die Übergänge zwischen verschiedenen molekularen Schwingungszuständen, die gemeinsam mit einem elektronischen Übergang stattfinden. Aus der Anwendung dieses Prinzips ergeben sich die Franck-Condon-Faktoren, welche die Wahrscheinlichkeiten für die Übergänge zwischen verschiedenen Schwingungszuständen angeben. Bis zu einem gewissen Grad folgt das Franck-Condon-Prinzip den Gesetzmäßigkeiten der klassischen Physik. Für ein tiefergehendes Verständnis ist jedoch eine quantenmechanische Beschreibung von Molekülen und deren Wechselwirkung mit Licht notwendig, über welche diese Arbeit einen Überblick gibt. Da Moleküle im Allgemeinen ein kompliziertes Mehrkörperprobleme darstellen, sind verschiedene Näherungen notwendig.
Ein wichtiger Schritt bei der Berechnung der Franck-Condon-Faktoren, ist die Modellierung des elektronischen Potentials, in welchem die Kernbewegung stattfindet. Für den einfachsten Fall des Potentials eines harmonischen Oszillators existieren analytische Ausdrücke zur Berechnung der Franck-Condon-Faktoren, für realistischere Modelle ist jedoch die Verwendung numerischer Methoden notwendig. Im praktischen Teil dieser Arbeit, werden solche Methoden auf das Na2 Molekül angewandt. Für die Berechnung der Franck-Condon-Faktoren werden dabei spektroskopisch gewonnene, sogenannte Rydberg–Klein–Rees Potentiale, verwendet. Diese wurden der Literatur entnommen. Die Ergebnisse werden mit Ergebnissen verglichen, die man unter der Verwendung eines harmonischen Potentials und eines Morsepotentials erhält.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 4

2 Theoretische Grundlagen 4

2.1 Molekülschwingungen 4

2.2 Born-Oppenheimer Näherung 4

2.3 Lösung der separierten Wellengleichung für die Kernbewegung 7

2.4 Wechselwirkung von Molekülen mit Strahlung 8

3 Franck-Condon-Prinzip 10

4 Modellierung von Molekülpotentialen 11

4.1 Harmonisches Potential 11

4.1.1 Franck-Condon-Faktoren im harmonischen Oszillatormodell 12

4.2 Morsepotential 14

4.3 Rydberg-Klein-Rees-Verfahren 14

5 Berechnung der Franck-Condon-Faktoren mittels numerischer Methoden 17

5.1 Finite Differenzen 17

5.2 Bestimmung der Eigenwerte und Eigenfunktionen 18

5.3 Simpson-Integration 18

6 Praktische Umsetzung 19

6.1 Vergleich von numerischen und analytischen Berechnungen 19

6.2 Franck-Condon-Faktoren für das Na2 Molekül 20

6.3 Franck-Condon-Faktoren – RKR-Potential 25

6.4 Vergleich der Modellfunktionen 28

6.5 Interpolationsfehler 31

6.6 Extrapolationsfehler 31

7 Zusammenfassung 31

8 Literaturverzeichnis 33

1 Einleitung

Während die Spektren von Atomen durch wenige scharfe Linien gekennzeichnet sind, weisen die Spektren von Molekülverbindungen wesentlich komplexere Bandspektren auf. Neben den elektronischen Anregungen sind in Molekülen auch verschiedene Schwingungs- und Rotationszustände möglich. Diese können, sofern ein effektives Dipolmoment vorhanden ist auch optisch angeregt werden. Für elektronische Übergänge lassen sich (zumindest in Dipolnäherung) strenge Auswahlregeln für erlaubte Übergänge finden. Meistens sind elektronische Übergänge jedoch auch mit Übergängen zwischen verschiedenen Schwingungs- und Rotationszuständen verbunden. Für Übergänge zwischen verschiedenen Schwingungszuständen existieren solche strengen Auswahlregeln im Allgemeinen nicht. Für einen einzelnen angeregten Zustand existiert daher ein breites Emissionsspektrum. Die Wahrscheinlichkeiten mit denen Übergänge zwischen verschiedenen Schwingungszuständen stattfinden wird über die sogenannten Franck-Condon-Faktoren ausgedrückt. Zur deren Berechnung ist es notwendig, sofern man über eine grobe Näherung hinausgehen will, auf numerische Methoden zurückzugreifen. Es gilt die Potentiale für die Kernschwingung, die von den elektronischen Zuständen abhängig sind geeignet zu modellieren und dann die Schrödingergleichung für die Kernbewegung in diesen Potentialen zu lösen. Anschließend müssen noch die sogenannten Franck-Condon Integrale über das Produkt von Schwingungseigenfunktionen gelöst werden.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen der Molekülschwingungen und des Franck-Condon-Prinzips. Anschließend wird auf verschiedene Möglichkeiten eingegangen, die Potentiale, in denen die Molekülschwingungen stattfinden, zu modellieren. Es werden analytische und numerische Methoden zur Berechnung der Franck-Condon-Faktoren behandelt. Im letzten Teil der Arbeit werden diese Methoden angewandt, um konkrete Berechnungen für Übergänge vom Grundzustand in zwei angeregte Zustände des Na2 Moleküls durchzuführen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Molekülschwingungen

In klassischer Betrachtung können zweiatomige Moleküle eine Schwingung um ihre Gleichgewichtslage durchführen, ähnlich zweier Massen, die durch eine Feder verbunden sind. Besonders anschaulich ist dies im Falle ionischer Bindung, wo die Kraftkonstante einfach über das Coulombsche Gesetz berechnet werden kann. Dieses einfache Modell erlaubt bereits eine Abschätzung des Bereichs, in dem die Schwingungsspektren liegen werden. [1]

Um jedoch ein tieferes Verständnis für das Schwingungsverhalten von Molekülen zu bekommen und mit Messungen genauer übereinstimmende Berechnungen durchführen zu können, ist eine Betrachtung von Molekülschwingungen im Rahmen der Quantenmechanik notwendig.

2.2 Born-Oppenheimer Näherung

Für eine Behandlung im Rahmen der Quantenmechanik interessiert man sich für die Lösung der Schrödingergleichung der Kernbewegungen, wobei diese natürlich mit den Elektronen gekoppelt sind. Ausgangslage muss also die Schrödingergleichung für das ganze Molekül sein. Von dieser ausgehend kann untersucht werden, welche Näherungen für eine separate Beschreibung der

Kernschwingungen vorgenommen werden können.

Der Hamiltonoperator eines Moleküls setzt sich zusammen aus Ausdrücken für die kinetische Energie der Kerne und aller Elektronen, sowie des Potentials für die Coulomb Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen, Kernen und Kernen sowie Elektronen und Elektronen. [2]

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 \; -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{k=1}^{K}\frac{1}{M_k}\nabla_k^2 + V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) \tag{1}$$

$$V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = V_{KK} + V_{Ke} + V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left[\sum_{k>k'}\sum_{k\prime=1}^{K}\frac{Z_k Z_k'}{R_{k,k'}} - \sum_{k=1}^{K}\sum_{i=1}^{N}\frac{Z_k}{r_{i,k}} + \sum_{i>i'}\sum_{i'=1}^{N}\frac{1}{r_{i,i'}}\right] \tag{2}$$

R_k… Kernkoordinaten *r_i … Elektronenkoordinaten*
m_e… Elektronenmasse *M_k …Kernmassen*
Z_K…. Kernladungen in Vielfachen der Elementarladung e
$R_{kk\prime} = |R_k - R_k'|$ $r_{ik} = |r_i - R_k|$ $r_{ii\prime} = |r_i - r_i'|$

Die ersten beiden Terme in (1) beschreiben dabei die kinetische Energie der Elektronen bzw. Kerne. Das Potential $V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$ **i**n (2) ergibt sich aus der Colomb Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Im ersten Term wird der Beitrag der Wechselwirkung aller Kerne miteinander berücksichtigt. Der zweite Term beschreibt die Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen. Aufgrund der anziehenden Wirkung zwischen diesen, geht dieser Term mit negativen Vorzeichen in die Gleichung ein. Der dritte Term beschreibt die Wechselwirkung der Elektronen untereinander.

Selbst für zweiatomige Moleküle handelt es sich hierbei also um ein kompliziertes Mehrkörperproblem.

Die Idee der Born-Oppenheimer Näherung ist nun, dass auf Grund der wesentlich größeren Masse der Kerne im Vergleich zur jener der Elektronen, die Kernkoordinaten zur Lösung der elektronischen Wellenfunktion als stationär bzw. als kleine Störung betrachtet werden können. Man macht also den Störungsansatz

$$H = H_0 + H' \,. \tag{3}$$

Die Kernkoordinaten **R** haben dann in H_0 nur die Funktion eines festen Parameters. Für jeden Parametervektor **R** lässt sich dann die ungestörte Schrödingergleichung für die Elektronen lösen.

$$\hat{H}_0\,\phi^{el}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = E^0(\boldsymbol{R})\,\phi^{el}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) \tag{4}$$

Da diese Lösungsfunktionen ein vollständiges Orthonormalsystem bilden, lassen sich die Lösungsfunktionen der vollständigen Schrödingergleichung danach entwickeln.

$$\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = \sum_m \chi_m(\boldsymbol{R})\phi_m^{el}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\,. \tag{5}$$

Zu beachten ist, dass es nachdem es zu jedem **R** andere Lösungsfunktionen ϕ_m^{el} gibt, auch die Entwicklungskoeffizienten χ_m von **R** abhängig sind. Dieser Ausdruck kann nun in die vollständige stationäre Schrödingergleichung $(H_0 + H' - E)\Psi = 0$ eingesetzt werden.

$$\begin{aligned}&(H_0 + H' - E)\sum_m \chi_m(\boldsymbol{R})\phi_m^{el}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = \\ &(H_0 - E)\sum_m \chi_m(\boldsymbol{R})\phi_m^{el}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) + H'\sum_m \chi_m(\boldsymbol{R})\phi_m^{el}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = 0\end{aligned} \tag{6}$$

Multipliziert man nun von links mit ϕ_n^{*el} und führt eine Integration über die Elektronenkoordinaten durch, so ergibt sich, da $\chi_n(\boldsymbol{R})$ vor das Integral gezogen werden kann und die elektronischen Wellenfunktionen orthogonal zueinander sind, für den linken Term

$$\begin{aligned}&\int \phi_n^{*el}\,(H_0 - E)\sum_m \chi_m(\boldsymbol{R})\phi_m^{el}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\,d\boldsymbol{r} = \\ &\qquad \int \phi_n^{*el}\,H_0\chi_n(\boldsymbol{R})\phi_n^{el}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})dr + \int \phi_n^{*el}\,E\chi_n(\boldsymbol{R})\phi_n^{el}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = \\ &\qquad = \left(E_n^{(0)}(R) - E\right)\chi_n\end{aligned} \tag{7}$$

Für den rechten Teil mit H' erhält man nun nach Anwendung der Produktregel

$$\begin{aligned}&\int \phi_n^{*el}H'\sum_m \chi_m(\boldsymbol{R})\phi_m^{el}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = \\ &\int \phi_n^{*el}\sum_m (H'\chi_m)\phi_m^{el}dr + \int \phi_n^{*el}\sum_m \chi_m(H'\phi_m^{el})d\boldsymbol{r} \\ &\qquad\qquad - \hbar^2\int \phi_n^{*el}\sum_k \frac{1}{M_k}\sum_m \frac{\partial}{\partial R_k}\phi_m^{el}\frac{\partial}{\partial R_k}\chi_m d\boldsymbol{r}\end{aligned} \tag{8}$$

Der erste Term vereinfacht sich wieder aufgrund der Orthogonalität der ϕ_n^{*el} zu $H'\chi$

Die beiden hinteren Termen lassen sich zusammenfassen und abgekürzt schreiben als $\sum_m c_{nm}\,\chi_m$ mit

$$c_{nm} = \int \phi_n^{*el} H' \phi_m^{el} \, d\boldsymbol{r} \;\; - \hbar^2 \int \phi_n^{*el} \sum_k \frac{1}{M_k} \frac{\partial}{\partial R_k} \phi_m^{el} d\boldsymbol{r} \frac{\partial}{\partial R_k} \; . \tag{9}$$

Mit den so gefunden Ausdrücken für die Terme in Gleichung (6), lässt sich diese in folgender Weise schreiben:

$$H' \chi_n(\boldsymbol{R}) + \sum_m c_{nm} \chi_m(\boldsymbol{R}) = \left(\left(E - E_n^0(\boldsymbol{R})\right)\chi_n(\boldsymbol{R}\right) \; . \tag{10}$$

Zusammen mit der ungestörten elektronischen Schrödingergleichung bildet dies ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem. Die elektronische Wellenfunktion tritt dabei nur in den Kopplungselementen c_{nm} auf. Bei der Born-Oppenheimer Näherung werden die c_{nm} alle Null gesetzt, die Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernwellenfunktion wird also vollständig vernachlässigt. Viele weitere Betrachtungen beruhen auf der Born-Oppenheimer Näherung und natürlich sind auch diese nur gültig, solange diese Terme tatsächlich vernachlässigbar sind. Dies ist insbesondere nicht mehr der Fall, wenn der Abstand zwischen zwei elektronischen Zuständen klein ist, und die Energie eines angeregten Schwingungszustands über dem Potentialminimum des nächsten angeregten elektronischen Zustandes liegt. In diesem Fall mischen die beiden elektronischen Zustände untereinander und treten nicht mehr als Reinzustand auf.

2.3 Lösung der separierten Wellengleichung für die Kernbewegung

Unter Annahme der Born-Oppenheimer Näherung, kann nun die Wellengleichung für die Kernbewegung betrachtet werden. Für ein freies zweiatomiges Molekül hängt das Potential, in dem sich die Kerne bewegen nur von ihrem relativen Abstand R zueinander ab. Entsprechend lässt sich die Schrödingergleichung im Schwerpunktsystem schreiben als

$$\left[-\frac{\hbar}{2\mu}\nabla^2 + V_n(R)\right] * \mathrm{X}_{nm}(\boldsymbol{R}) = E_{nm} * \mathrm{X}_{\mathrm{nm}}(\boldsymbol{R}) \, , \tag{11}$$

mit der reduzierten Masse $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$.

Hier kennzeichnet n den elektronischen und m den Schwingungs- Rotationszustand [2].

Radialsymmetrische Probleme lassen sich, in Kugelkoordinaten ausgedrückt, separieren in einen winkelabhängigen Anteil und einen Radialteil

$$X(R, \theta, \phi) = S(R) * Y(\theta, \phi) \, , \tag{12}$$

wobei es sich bei $Y(\theta, \phi)$ um die Kugelflächenfunktionen handelt. Für den Radialteil ergibt sich nach Separation und Anwendung des Laplaceoperators in Kugelkoordinaten die Gleichung

$$\frac{1}{R^2}\frac{d}{dr}\left(R^2\frac{dS}{dR}\right)+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E-E_n^{(0)}(R)-\frac{C\hbar^2}{2\mu R^2}2\mu R^2\right)*S=0\,. \tag{13}$$

Diese lässt sich durch die Einführung einer Funktion $U(R)=R*S(R)$ vereinfachen zu:

$$\frac{d^2U}{dR^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}*\left(E-E_n^0(R)-\frac{C}{\hbar^2}2\mu R^2\right)*U(R)=0 \tag{14}$$

Analog zum Wasserstoffatom ergibt sich für die Separationskonstante C = J(J+1) mit der Rotationsquantenzahl J. Für Molekülschwingungen spielt also auch der Rotationszustand des Moleküls eine Rolle, worauf später noch eingegangen wird. Für ein nichtrotierendes Molekül ergibt sich die Gleichung

$$\frac{d^2U}{dR^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}*\left(E-E_n^0(R)\right)*U(R)=0\,. \tag{15}$$

Die Lösungsfunktionen $U(R)$ geben nun also das Schwingungsverhalten des Moleküls wieder. Ihre Gestalt hängt von der Form des Potentials der Kerne V(R) ab

2.4 Wechselwirkung von Molekülen mit Strahlung

Um die Wechselwirkung eines Moleküls mit Licht zu behandeln, muss der Hamiltonoperator des Moleküls im Vektorpotential des Lichtfeldes betrachtet werden. [1]

$$H=H_{EL,K}+H_L+H^S \tag{16}$$

Hierbei ist $H_{EL,K}$ der Hamiltonoperator des Moleküls in Abwesenheit von Strahlung, H_L der Operator des Lichtfeldes selbst, und H^S der Operator der die Wechselwirkung zwischen dem Lichtfeld und Kernen und Elektronen des Moleküls beschreibt und der hier als Störung des Systems betrachtet wird.

Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen durch die Wechselwirkung mit Lichtfeld ist im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie dann proportional zu den Matrixelementen des Störoperators zwischen diesen Zuständen. [3]

$$H^S_{\mu\kappa}=\int\varphi^*_\mu\,H^S\varphi_\kappa \tag{17}$$

Der Hamiltonoperator für ein einzelnes Elektron im elektromagnetischen Vektorpotential lässt sich unter Verwendung der Coulomb-Eichung $\nabla A=0$ auf folgende Form bringen:

$$H_{el}=\frac{1}{2m_0}(\boldsymbol{p}-e\boldsymbol{A})^2=\frac{1}{2m_0}\boldsymbol{p^2}-\frac{e}{m_0}\boldsymbol{Ap}+\frac{e^2}{2m_0}\boldsymbol{A^2} \tag{18}$$

Der erste Term beschreibt die kinetische Energie des Elektrons, die anderen beiden die Wechselwirkung mit dem Lichtfeld, wobei sich bei kleiner Feldstärke der quadratische Term vernachlässigen lässt. Für die Störungsrechnung von Interesse ist hier nur der Wechselwirkungsterm zwischen Lichtfeld und Elektron:

$$H_{el}^{S} = -\frac{e}{m_0}\boldsymbol{Ap} \tag{19}$$

In einem Molekül müssen dementsprechend die Koordinaten aller Elektronen und Kerne mit ihren jeweiligen Massen und Ladungen berücksichtigt werden.

Das Vektorpotential lässt sich im Rahmen der Besetzungszahldarstellung als Summe über Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren von Lichtquanten schreiben.

Oftmals kommt man jedoch mit der sogenannten Dipolnäherung aus.

Einerseits wird die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen gering sein, so dass Wechselwirkungen mit dem magnetischen Teil des Lichtfeldes gering sein werden. Ist außerdem die Lichtwellenlänge groß gegenüber der Ausdehnung des Moleküls, kann auch die räumliche Variation der Felder im Vergleich zur zeitlichen vernachlässigt werden.

Somit lässt sich die Wirkung durch das Lichtfeld durch ein simples oszillierendes elektrisches Feld annähern

$$\boldsymbol{E}(r,t) \approx \boldsymbol{E}(r_0)cos(\omega t). \tag{20}$$

Die Wechselwirkung mit einem Dipol lässt sich dann mit dem Dipoloperator d beschreiben

$$H_d(t) = -d\boldsymbol{E}(t)\,. \tag{21}$$

Korrespondierend zu dem klassischen Dipolmoment setzt sich der Dipoloperator entsprechend zusammen aus den Ausdrücken für die Kerne und Elektronen des Moleküls:

$$d = -e\sum_i \boldsymbol{r_i} + Z_i e\boldsymbol{R_1} + Z_2 e\boldsymbol{R_2} = \boldsymbol{d_e} + \boldsymbol{d_n} \tag{22}$$

Im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie sind die Übergangswahrscheinlichkeiten für eine sinusförmige Störung dann proportional zu den Betragsquadraten der Matrixelemente

$$D_{mk} = \int \psi_m^* d\,\psi_k d\boldsymbol{r}\,, \tag{23}$$

für welche im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung gilt,

$$D_{mk} = \int \phi_m^*\chi_m^*\,\phi_k\chi_k \;\; d\tau_{el}d\tau_N = \int \chi_m^*\big[\int \phi_m^*\boldsymbol{d_{el}}\phi_k d_{\tau_{el}}\big]\chi_k d\tau_{el}d\tau_N + \int \chi_m^*\boldsymbol{d_n}[\int \phi_m^*\phi_k d\tau_{el}]d\tau_N\,. \tag{24}$$

3 Franck-Condon-Prinzip

Bereits 1925 postulierte James Franck auf klassischen Betrachtungen basierend ein Prinzip das den Übergang zwischen verschiedenen Schwingungszuständen bei Änderung des elektronischen Zustandes bei der Absorption von Licht beschreibt. Ausgangslage war dabei die Idee, dass bei Molekülen im nicht vibrierenden Grundzustand weder Impuls noch Ortskoordinaten der Kerne direkt beeinflusst würden. Im Allgemeinen befänden sich die Kerne nun jedoch nicht mehr in Gleichgewichtslage der neuen elektronischen Potentialkurve. Das Molekül befände sich nun in einem Schwingungszustand, dass der Position der Potentialkurve bei entsprechender Auslenkung entspräche. Condon griff die Überlegungen Francks auf und verband sie mit quantenmechanischen Ideen. Bereits in seiner ersten, 1926 veröffentlichten Arbeit hierzu [4], stellte er fest, dass die exakte Anwendung Franck's Theorie zur Vorhersage nicht quantisierter Schwingungszustände führt und Franck's Theorie somit nur als Näherung zu betrachten ist. Bereits zwei Jahre später veröffentlichte Condon eine weitere Arbeit, die eine rein quantenmechanische Beschreibung des Problems beinhaltet [5]. So stellte er fest, dass die Abweichungen von den tatsächlich zu beobachtenden Übergängen, mit der Anwendung Franck's Prinzip, direkt mit dem Heisenbergschen Unschärfeprinzip verbunden ist. So hat eben auch ein Molekül im Grundzustand keinen exakt definierten Kernabstand und Impuls. Jedoch zeigt Condon die Korrespondenz zwischen der Form der Wellenfunktion und dem klassischen Prinzip Francks auf.

Condon argumentierte nun, ausgehend vom Born-Oppenheimer Prinzip, dass das elektrische Dipolmoment im Wesentlichen nur zwischen der elektronischen Wellenfunktion ausgewertet werden muss und zwischen den Kernwellenfunktionen vernachlässigt werden kann.

Für eine detailliertere Herleitung betrachtet man den Übergang unter Berücksichtigung der gesamten Wellenfunktion. [2]

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, ist die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang zwischen zwei Zuständen in guter Näherung zu den entsprechenden Matrixelementen des Dipoloperators proportional. Das Franck-Condon-Prinzip bezieht sich auf Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen. Es spielt der auf die Kerne bezogene Teil des Dipoloperators in (24) dann keine Rolle mehr, aufgrund der Orthogonalität der elektronischen Wellenfunktionen verschwindet der zweite Term.

$$D_{mk} = \int \chi_m^* \left[\int \phi_m^* \boldsymbol{d_{el}} \phi_k d_{\tau_{el}} \right] \chi_k d\tau_{el} d\tau_N \tag{25}$$

Wichtig ist nun die Überlegung, dass $\boldsymbol{d_{el}}$ kaum von den Kernkoordinaten abhängt. Dann kann man $\left[\int \phi_m^* \boldsymbol{d_{el}} \phi_k d_{\tau_{el}} \right]$ in guter Näherung vor das Integral über die Kernwellenfunktionen ziehen.

$$D_{mk} = \left[\int \phi_m^* \boldsymbol{d_{el}} \phi_k d_{\tau_{el}} \right] \int \psi_{vib}\,(v'') \psi_{vib}(v') dR \int \int Y_{J''}^{M''} Y_{J'}^{M'} sin\theta d\theta d\phi \tag{26}$$

Somit ergibt sich die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang nun als Produkt der relativen Wahrscheinlichkeiten für elektronischen-, Schwingungs- und den Rotationsübergang zwischen verschiedenen Zuständen. Zu beachten ist jedoch wieder, dass die Form von $\psi_{vib}(v)$ von dem jeweiligen elektronischen Zustand abhängt.

Die Franck-Condon (FC) Faktoren sind nun das Quadrat des Schwingungsintegrals

$$q_{v''v'} = \left| \int \psi_{vib}\,(v'')\psi_{vib}(v')dR \right|^2 . \tag{27}$$

4 Modellierung von Molekülpotentialen

Um die Frank-Condon Faktoren zu bestimmen, müssen zuerst die Schwingungseigenfunktionen bekannt sein. Hierzu müssen die Potentiale, in denen sich die Kerne bewegen, bekannt sein. Um diese Potentiale geeignet zu modellieren, findet man in der Literatur eine Reihe verschiedener Methoden mit unterschiedlichen Vor- und Nachteilen. Es gibt analytische Modellfunktionen, die durch spektroskopische Parameter an das jeweilige Molekül angepasst werden, und auch sogenannte ab-initio Verfahren, mit welchen Potentialverläufe ganz ohne die Kenntnis spektroskopischer Daten errechnet werden können. Jedoch kommen auch diese nicht ohne Näherungen aus und liefern nur für die Grundzustände leichter Moleküle befriedigende Ergebnisse.

Andererseits gibt es Verfahren, bei denen die Potentialverläufe punktweise aus spektroskopischen Daten gewonnen werden. Da die Schrödingergleichung selbst meist nur numerisch und punktweise gelöst werden kann, stellt dies nicht unbedingt einen Nachteil da. Diese Art von Verfahren liefern derzeit die genauesten Ergebnisse [2].

4.1 Harmonisches Potential

Jedes Potential, dass ein Minimum aufweist, lässt sich um den Gleichgewichtsabstand R_e durch das Potential eines harmonischen Oszillators annähern [1]. Ein zweiatomiges Molekül kann man sich also vereinfacht als zwei um ihren Gleichgewichtsabstand R_e schwingende Massen vorstellen, mit einer rückreibenden Kraft $F = -k(R - R_e)$, deren Kraftkonstante k sich aus der Colomb-Wechselwirkung ergibt. Ein solcher Oszillator, mit der reduzierten Masse μ, schwingt mit der Kreisfrequenz

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}} . \tag{28}$$

Das Potential lässt sich dann mittel dieser, spektroskopisch bestimmbaren, Schwingungsfrequenz ω_0 wie folgt ausdrücken:

$$V(R) = \frac{\mu\omega_0^2}{2}(R - R_e)^2 , \tag{29}$$

Je größer die Kernabstände von der Gleichgewichtslage entfern sind, desto größer werden jedoch die Abweichungen zu realen Potentialen. Vor allem ist bei realen Molekülen der anziehende Teil des Potentials durch das Dissoziationslimit beschränkt, während es beim Parabelpotential gegen unendlich geht. Jedoch weist das harmonische Potential den großen Vorteil auf, dass die Schrödingergleichung hierfür analytisch lösbar ist. Auch für die Frank Condon Faktoren lassen sich analytische Ausdrücke finden. Es eignet sich daher für eine grobe Abschätzung der zu erwartenden Intensität von Übergängen. Durch die analytische Lösbarkeit lässt sich damit auch das Verhalten von Übergängen bei Änderung des Gleichgewichtsabstandes oder der Schwingungskonstante ω allgemein untersuchen.

4.1.1 Franck-Condon-Faktoren im harmonischen Oszillatormodell

Ausgegangen wird von Eigenfunktionen eines harmonischen Oszillators

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}\, H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}(x - R_e)\right) e^{-\frac{1m\omega}{2\ \hbar} * (x-R_e)^2}\,. \tag{30}$$

H_n ist hierbei das Hermite-Polynom,

$$H_n(\xi) = (-1)^{\mathrm{n}} \mathrm{e}^{\xi^2} \frac{\mathrm{d}^{\mathrm{n}}}{\mathrm{d}\xi^{\mathrm{n}}}\, \mathrm{e}^{-\xi^2}\,. \tag{31}$$

Explizit sollen hier der FC-Faktor für den Übergang zwischen Grundzustand zu Grundzustand verschiedener elektrischer Zustände mit verschobenem Gleichgewichtsabstand und veränderter Schwingungsfrequenz berechnet werden, da sich hier der Einfluss einer solchen Änderung sich gut verdeutlichen lässt.

Das Franck-Condon Integral zwischen zwei Schwingungsgrundzuständen lautet dann

$$\begin{aligned} S_{00} = &\left(\frac{m}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} (\omega\omega')^{\frac{1}{4}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1m\omega}{2\ \hbar}(R-R_e)^2}\, e^{-\frac{1m\omega'}{2\ \hbar}(R-R_e{}')^2}\, dx = \\ &\left(\frac{m}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} (\omega\omega')^{\frac{1}{4}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1m}{2\,\hbar} * \omega\omega' [(R-R_e)^2 + \left(R-R_e'\right)^2]}\, dx = \\ &\left(\frac{m}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} (\omega\omega')^{\frac{1}{4}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{\hbar}\omega\omega' \left[r^2 - x\left(R_e + R_e'\right) + \left(R_e^2 + R_e'^2\right)\right]}\,. \end{aligned} \tag{32}$$

Ergänzt man den Ausdruck in den eckigen Klammern nun quadratisch, so kommt man auf die gewohnte Form für ein Gaußintegral,

$$= \left(\frac{m}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} (\omega\omega')^{\frac{1}{4}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{\hbar}\omega\omega' * [(x - \frac{R_e + R_e'}{2})^2 + \frac{\left(R_e - R_e'\right)^2}{4}]}\, dx\,. \tag{33}$$

Man sieht in diesem Ausdruck sehr deutlich, dass bereits kleine Veränderungen im Gleichgewichtsabstand oder der Schwingungsfrequenz einen rapiden Abfall der Übergangswahrscheinlichkeit von Grundzustand zu Grundzustand bedeutet, bei vielen Molekülen also bevorzugt ein Übergang vom Grundzustand zu einem höheren Schwingungszustand stattfinden wird.

Ähnliche Berechnungen lassen sich auch für andere Übergänge durchführen bzw. lassen sich allgemeine analytische Ausdrücke herleiten, um die Franck-Condon-Faktoren für zwei harmonische Oszillatoren mit verschiedenen Gleichgewichtsabstand und Schwingungsfrequenz zu berechnen. In der Literatur findet man hierzu verschiedene Ansätze, die oft zu rekursiven Formeln führen [6]. Für den Vergleich mit den numerischen Ergebnissen wurde hier jedoch auf eine neuere Arbeit [7] zurückgegriffen, bei der eine Formel in geschlossener Form vorliegt und diese in Python implementiert.

$$|\langle v|v'\rangle|^2 = \left(\frac{Ae^{-2}}{2^{v+v'}v!\,v'!}\right)^{\frac{1}{2}}\left[\sum_{k=0}^{v}\sum_{v}^{v'}\binom{v}{k}\binom{v'}{k'}H_{v-k}(b)H_{v'-k'}(b')\left(2*\sqrt{\alpha}\right)^{k}\left(2*\sqrt{\alpha}'\right)^{k'}*I(K)\right]^2 \quad (34)$$

Mit: $\alpha = \frac{m\omega}{\hbar}$ $\alpha' = \frac{m'\omega'}{\hbar}$

$b = -\frac{\alpha'\sqrt{\alpha}d}{\alpha+\alpha'}$ $b' = \frac{\alpha\sqrt{\alpha'}d}{\alpha+\alpha'}$

$d = R_e' - R_e$

$K = \frac{k+k'}{2}$

$$I(K) = \begin{cases} 0 \; f\ddot{u}r \; K \; ungerade \\ \frac{(2K-1)!!}{(\alpha+\alpha')^K} \; sonst \end{cases}$$

Die Herleitung von Gleichung (32) ist einfach nachvollziehbar und es sollen hier nur die entscheidenden Schritte dargestellt werden.

Ausgangspunkt sind die Lösungen für die Wellenfunktion des harmonischen Oszillators, ausgedrückt mit Hilfe der Hermite-Polynome

$$|v\rangle = \left(\frac{\sqrt{\alpha}}{2^v v!\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} H_v\left(\sqrt{\alpha}y\right)e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2}\,. \quad (35)$$

Wesentlich ist nun folgende Beziehung für die Hermite Polynome,

$$H_n(x+c) = \sum_{k=0}^{n} \binom{n}{k} H_{n-k}(2c)^k \,, \tag{36}$$

mit deren Hilfe sich die Ausgangsgleichung in eine Form bringen lässt, in der nur noch Hermite Polynome vorkommen welche vom konstanten Wert b bzw. b‘ abhängen und somit vor das Integral gezogen werden können.

Zu integrieren bleiben dann Gaußintegrale der Form:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2}\, dx = \frac{(2n-1)!!}{(2a)^n} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{37}$$

4.2 Morsepotential

Eine Modellfunktion, für welche die Schrödingergleichung ebenfalls analytisch lösbar ist, und bei der die Konvergenz des Potentials bei großen Kernabständen gegen das Dissoziationslimit korrekt dargestellt wird, liefert das Morsepotential [2],

$$V(R) = D\left(1 - e^{-a(R-R_e)}\right)^2. \tag{38}$$

Neben der Dissoziationsenergie D und dem Gleichgewichtsabstand R_e muss noch die Schwingungsfrequenz ω_0 spektroskopisch gemessen werden, um den Parameter a bestimmen zu können:

$$\omega_0 = a\sqrt{\frac{2D}{\mu}}. \tag{39}$$

Durch das Morsepotential wird auch korrekt abgebildet, dass die Energieabstände zwischen benachbarten Schwingungszuständen nicht äquidistant sind, sondern mit zunehmender Anregung kleiner werden.

Somit ist das Morsepotential für viele Anwendungsfälle eine Verbesserung gegenüber dem harmonischen Potential. Vor allem beschreibt es den anziehenden Teil des Potentials besser. Im abstoßenden Bereich weicht es im Allgemeinen jedoch stärker vom tatsächlichen Verlauf ab, da es auch dort gegen einen endlichen Wert konvergiert.

4.3 Rydberg-Klein-Rees-Verfahren

Ein Verfahren zur punktweisen Gewinnung eines Potentials ist das Rydberg- Klein-Rees (RKR) Verfahren. Dieses beruht auf der semiklassischen WKB Näherung und liefert in der Praxis sehr gute Ergebnisse. Die im zweiten Teil der Arbeit verwendeten Daten beruhen auf diesem Verfahren.

Im ersten Schritt wird hier eine Anzahl von Energieniveaus $\mathrm{E(v,J)}$ bzw. die entsprechenden Termwerte $\mathrm{T(v,J)} = \mathrm{E(v,j)/\,hc}$ experimentell bestimmt. Diese Termwerte lassen sich nun als Potenzreihe ausdrücken (Dunham Entwicklung) [2],

$$\frac{\mathrm{E(v,j)}}{hc} = T(v,J) = G(v) + F(v,j) = \sum_i \sum_k Y_{ik} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i [J(J+1)]^k \,. \tag{40}$$

Die Dunham-Koeffizienten Y_{ik} stellen hierbei Entwicklungskoeffizienten da, die über einen least-squares fit an die gemessenen Termwerte angepasst werden. Da so eine kontinuierliche Funktion gewonnen wird, lässt sich $\mathrm{T(v,J)}$ auch für nicht diskrete Werte von $\mathrm{(v,J)}$ auswerten.

Entsprechend lässt sich dann der Schwingungstermwert und die Rotationskonstante mit Hilfe der Dunham Koeffizienten darstellen

$$G(v) = \sum_i Y_{i0} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i \tag{41}$$

$$B_v = \sum_i Y_{i1} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i . \tag{42}$$

Diese werden dann für das eigentliche RKR Verfahren benötigt, dessen Herleitung hier zusammengefasst dargestellt werden soll. Eine detaillierte Behandlung findet sich z.B. in [8]

Ausgehend von der Idee, dass an den Umkehrpunkten eines klassischen Oszillators die potentielle Energie gleich der Gesamtenergie ist, bietet das RKR Verfahren aufbauend auf der semiklassischen WKB Näherung nun eine Möglichkeit die Umkehrpunkte R_1, R_2 für jedes Energieniveau zu bestimmen. Hierzu betrachtet man die Quantisierungsbedingung der WKB Näherung 1. Ordnung:

$$\left(v + \frac{1}{2}\right)\pi = \int_{R_1}^{R_2} \frac{p(r)}{\hbar}\, dr = \int_{R_1}^{R_2} \frac{2\mu \left(E - V_{eff}(r)\right)^{\frac{1}{2}}}{\hbar}\, dr \quad . \tag{43}$$

Links und rechts vom Gleichgewichtsabstand R_e ist der Zusammenhang zwischen V_{eff} und r eindeutig umkehrbar, vorausgesetzt es existiert nur ein Potentialminimum im betrachteten Bereich (nur für diese Fälle ist die RKR Methode gut anwendbar). Teilt man das Integral entsprechend auf in zwei Integrale von R_1 bis R_e und R_e bis R_2, lassen die Integrale auf eine neue Integrationsvariable $u=V_{eff}$ transformieren. Die Schwingungsquantenzahl v und die Energie E wird dann als kontinuierliche Variable v‘ bzw. E‘ betrachtet und deren Änderung mit der Energie, $\frac{dv'}{dE'}$ untersucht.

Auch zwischen v und E besteht bzw. v und R_1, R_2 ein eindeutiger Zusammenhang, daher lässt sich der Ausdruck entsprechend weiter transformieren. Letztendlich führt diese auf folgenden Zusammenhang:

$$R_2(v) - R_1(v) = 2\sqrt{\frac{\hbar^2}{2\mu}} \int_{-\frac{1}{2}}^{v} \frac{dv'}{[E(v) - E(v')]^{\frac{1}{2}}} = 2f\,. \tag{44}$$

Um die zweite Gleichung zur Bestimmung von R_2 und R_1 zu erhalten wird der Zusammenhang zwischen der Schwingungsquantenzahl v und der Rotationsquantenzahl J bzw. $J(J+1)$ untersucht. Ausgangslage ist hierbei wieder die Quantisierungsbedingung der WKB Näherung,

$$v(E,J) + \frac{1}{2} = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}} \int_{R_1}^{R_2} [(E - V(r) - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{J(J+1)}{r^2}]dr\,. \tag{45}$$

Um nun die Umkehrpunkte R_1 und R_2 bestimmen zu können wird eine Hilfsfunktion $A(E,J)$definiert, in der nun die Gesamtenergie $E(v,J)$ als kontinuierlicher Wert angenommen wird und deren partielle Ableitungen nach E und J einfache Funktionen von R_1 und R_2 sind

$$A(E,J) \equiv \int_{Emin}^{E} \pi\left[v(E',J) + \frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}} [E - E']^{-1/2}\, dE'. \tag{46}$$

Aus der Betrachtung der partiellen Ableitungen $\frac{\partial A}{\partial E}$ und $\frac{\partial A}{\partial J}$ lässt sich die zweite Bestimmungsgleichung finden

$$R_2 - R_1 = 2\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\frac{1}{2}}^{-v(E,0)} [E - G(v)]^{-\frac{1}{2}}\, dv \tag{47}$$

Man kann also zu einem Wert potentieller Energie also letztendlich über die Bestimmungsgleichungen (44) und (47) zwei dazugehörige Koordinaten R_1 und R_2 zuordnen, also Stück für Stück die Potentialkurve konstruieren. Im Gegensatz zu analytischen Modellfunktionen liegt die potenzielle Energie also nur an disktreten Punkten vor. Zu jeder Schwingungsquantenzahl lassen sich genau zwei Punkte der Potentialkurve bestimmen. Anzumerken ist jedoch, dass sich auch Lösungen zu fiktiven Quantenzahlen, die keine natürlichen Zahlen darstellen, bestimmen lassen. v und J wurden ja bereits in der Herleitung als kontinuierliche Variablen betrachtet und auch die

Energiewerte lassen sich in (40) für beliebige (v, J) auswerten. Somit eignet sich ein durch das RKR Verfahren gewonnenes Potential bestens für die numerische Behandlung verschiedener Probleme, da hier ja prinzipiell mit an diskret vorliegenden Werten gearbeitet wird, die jedoch dicht genug für sinnvolle Ergebnisse liegen müssen. Im Allgemeinen sind die so gewonnenen Potentialkurven analytischen Modellfunktionen überlegen. Das RKR Verfahren stellt eines der genauesten derzeit bekannten Verfahren da.

5 Berechnung der Franck-Condon-Faktoren mittels numerischer Methoden

5.1 Finite Differenzen

Unter finite Differenzen Methoden versteht man Methoden zur Lösung von Differentialgleichungen, bei denen das Problem diskretisiert wird und daher eine Lösung an endlich vielen Punkten gesucht wird. Die Ableitungen an den Stellen werden durch die entsprechenden numerischen Ausdrücke ersetzt.

Im Falle der stationären Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]\psi(x)=E\psi(x)\,, \tag{48}$$

wird also ein Ausdruck für die zweite Ableitung benötigt.

Um einen Ausdruck für die Ableitungen einer Funktion f zu finden beginnt man mit der Taylorreihendarstellung [9]

$$f_i''=\frac{f_{i+1}-2f_i+f_{i-1}}{h^2}-\frac{1}{12}f_i^{(4)}h^2\,. \tag{49}$$

Um die Schrödingergleichung nun mit diesem Ausdruck numerisch lösen zu können, muss diese also in einem endlichen Bereich an N äquidistanten Punkten diskretisiert werden. Der Bereich muss groß genug gewählt werden, so dass die Wellenfunktion an den Randpunkten als Null betrachtet werden kann,

$$\psi_0=\psi_N=0\,. \tag{50}$$

Setz man Ausdruck (49) in die Schrödingergleichung (48) ein und betrachten diese punktweise, so ergibt sich

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\,\frac{\psi_{i-1}-2\psi_i+\psi_{i+1}}{(\Delta x)^2}+V_i\psi_i\right]=E\psi_i \tag{51}$$

bzw. als Vektorgleichung dargestellt:

$$\hbar^2 \begin{pmatrix} -1 & V_i + \frac{1}{\mu\Delta(x^2)} & -1 \\ 2\mu(\Delta x)^2 & & 2\mu(\Delta x)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{i-1} \\ \psi_i \\ \psi_{i+1} \end{pmatrix} = E\psi_i \,. \tag{52}$$

Stellt man nun diese Vektorgleichung für alle ψ_i von i = 1 …N auf und schreibt dies in Matrixform, so ergibt sich:

$$\hbar^2 \begin{pmatrix} \frac{1}{\mu\Delta(x^2)} + V_1 & \frac{-1}{2\mu(\Delta x)^2} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \frac{-1}{2\mu(\Delta x)^2} & \frac{1}{\mu\Delta(x^2)} + V_2 & \frac{-1}{2\mu(\Delta x)^2} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{-1}{2\mu(\Delta x)^2} & \frac{1}{\mu\Delta(x^2)} + V_3 & \frac{-1}{2\mu(\Delta x)^2} & \dots & 0 \\ & & & \ddots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{1}{\mu\Delta(x^2)} + V_{N-1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \vdots \\ \psi_{N-1} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \vdots \\ \psi_{N-1} \end{pmatrix} \tag{53}$$

5.2 Bestimmung der Eigenwerte und Eigenfunktionen

Zur punktweisen Bestimmung der möglichen Lösungsfunktionen muss also die Eigenvektoren dieser Matrix bestimmt werden. Zur Bestimmung der Eigenwerte gibt es eine Reihe numerischer Verfahren. Python stellt hier über die Module NumPy und SciPy verschiedene Lösungsverfahren zu Verfügung. Wie man in (53) sieht, handelt es sich bei der gewonnenen Matrix um eine tridiagonale symmetrische Matrix. Daher wurde hier auf die Funktion Scipy scipy.linagl.eigh_tridiag zurückgegriffen. Diese (bzw. die davon aufgerufene LAPACK Methode) implementiert eine erstmal von J.J.M Cuppen 1981 beschriebenes Verfahren. Hierbei wird die Matrix rekursiv in immer kleinere Teilmatrizen mit Korrekturtermen zerlegt, bis diese eine Größe erreichen die effizient durch andere Verfahren gelöst werden können. Solche Verfahren werden auch „divide and conquer“ Verfahren genannt.

Dieser „divide and conquer“ Algorithmus ist zwar nicht unbedingt im schlechtesten Fall, aber im Durschnitt asymptotisch um eine Größenordnung schneller als eine QR Zerlegung [10].

Zusätzlich lässt sich speichersparend agieren, da nur zwei Vektoren mit den Diagonalelementen und Nichtdiagonalelementen übergeben werden müssen.

5.3 Simpson-Integration

Nachdem die Lösungen für die Schwingungszustände im Grundzustand und angeregten Zustand bestimmt sind, muss nun noch das Überlappungsintergral zwischen den beiden Wellenfunktionen berechnet werden.

Da bereits die Eigenfunktionen im untersuchten Bereich an diskreten, äquidistanten Punkten bestimmt wurde, liegt es nahe eine Integrationsmethode zu wählen, die direkt mit einem solchen Raster angewendet werden kann.

Ausgangsidee solcher Methoden ist es eine möglichst gute Schätzung für den Wert des Integrals zwischen zwei nebeneinanderliegenden Punkten im Raster zu bekommen und dann über alle diese Werte zu summieren. Bei der sog. Trapezregel wird die Funktion zwischen den vorliegenden Werten gedanklich einfach linear interpoliert fortgeführt, und daher jeweils die Fläche zwischen den so entstehenden nebeneinanderliegenden Trapezen summiert. Hingegen bezieht die Simpson-Regel die Ableitungen zweiter Ordnung der Funktion mit ein, so dass die Funktion und deren Integral zwischen den vorliegenden Werten genauer abgeschätzt werden kann.

Dazu wird die Funktion um die Mitte zwischen zwei vorliegenden Werten entwickelt [9]

$$\int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} f(x)dx = \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} [\, f_i + f_i'(x-x_i) + \frac{f_i'}{2}(x-x_i)^2 + \frac{f_i''}{2}(x-x_i)^2 + \frac{f_i''}{6}(x-x_i)^3 + \cdots]dx = 2hf_i + \frac{h^3}{3} f_i'' + \mathcal{O}(h^5) = \mathrm{h}\left(\frac{1}{3}\mathrm{f_{i-1}} + \frac{4}{3}\mathrm{f_i} + \frac{1}{3}\mathrm{f_{i+1}}\right) \quad . \tag{54}$$

Dadurch, dass symmetrisch um den Mittelpunkt eines Intervalls integriert wird, fallen die Ableitungen ungerader Ordnung weg. Im letzten Schritt wurde für die Ableitung zweiter Ordnung Ausdruck (49) eingesetzt, der auch für die Darstellung der Schrödingergleichung verwendet wurde.

Wird nun der Integrationsbereich einer Funktion in eine gerade Anzahl N an Teilintervallen zerlegt, diese stückweise mittels (54) integriert und die Ergebnisse aufsummiert, so findet man

$$\int_a^b f(x)dx = \frac{h}{3}\left(f_0 + f_N + 4\sum_{i=1}^{N/2} f_{2i-1} + 2\sum_{i=1}^{N/2-1} f_{2i} \right) \tag{55}$$

Das Simpson-Verfahren wurde als Python Funktion implementiert.

6 Praktische Umsetzung

Alle für die Berechnungen und die Darstellung notwendigen Routinen wurden in Python implementiert.
Der gesamte Quellcode ist unter https://github.com/rolandinus/frack-condon hinterlegt. Im Folgenden werden nur kleinere Ausschnitte des Quellcodes, so sie zur besseren Beschreibung der Vorgangsweise hilfreich sind, wiedergegeben.

6.1 Vergleich von numerischen und analytischen Berechnungen

Da von den verschiedenen verwendeten numerischen Methoden der Ausdruck für die zweite Ableitung das schlechteste asymptotische Fehlerverhalten von $\mathcal{O}(h^2)$ hat ist es naheliegend, dass dieser Fehler das gesamte Verfahren dominieren wird. Die Eigenwertberechnung selbst liegt im Bereich der numerischen Ungenauigkeit. Jedoch ist nicht einfach ersichtlich, wie sich der Fehler in den Ableitungen weiter in die Eigenfunktionen fortpflanzt. Um dies zu überprüfen wurden die Franck-Condon-Faktoren für ein Parabelpotential einmal analytisch mittels (34) und einmal numerisch berechnet und der Rasterabstand für die numerische Berechnung iterativ verringert und

mit den analytischen Ergebnissen verglichen. Als Vergleichskriterium wurde hier der mittlere absolute Fehler der ersten 10x10 Franck-Condon-Faktoren verglichen.

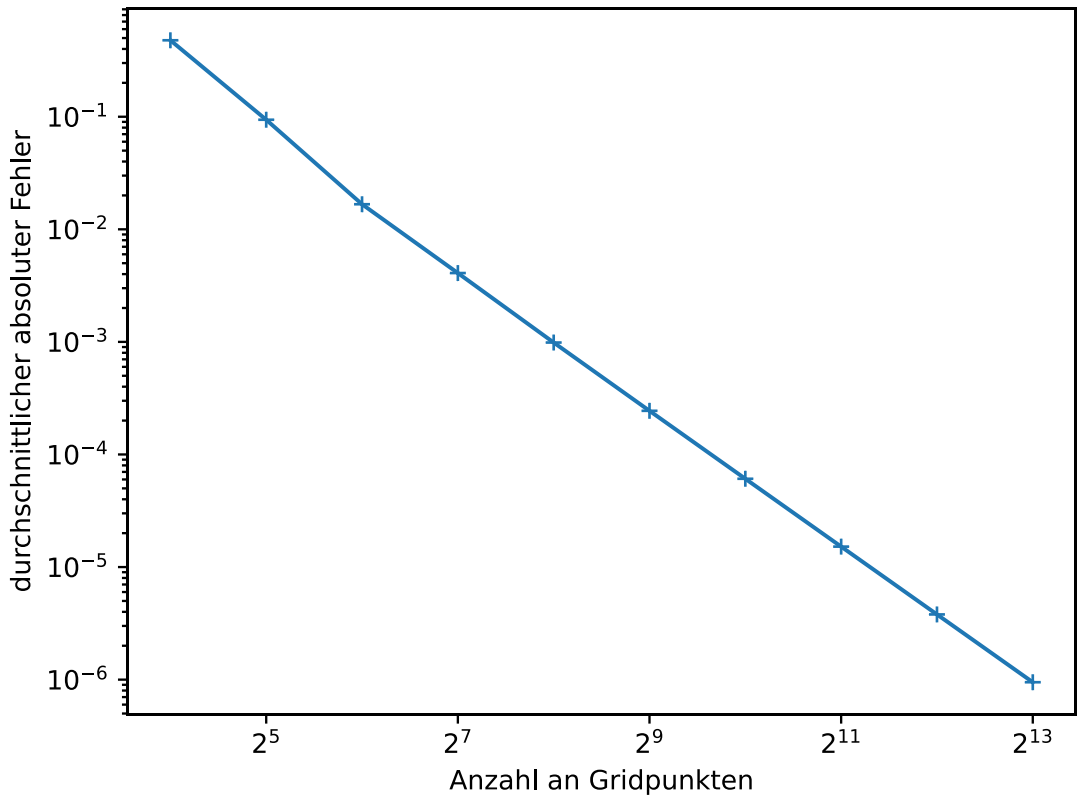

Abb. 1: Absoluter numerische Fehler für die Franck-Condon-Faktoren zwischen zwei harmonischen Oszillatoren in Abhängigkeit der Anzahl der Gridpunkte.

6.2 Franck-Condon-Faktoren für das Na2 Molekül

Für die konkrete Anwendung der implementierten Methoden wurden die Übergänge des elektronischen Grundzustandes des Na2 Moleküls mit zwei angeregten Zuständen A $^1\Sigma_u^+$ und B $^1\Pi_u$ betrachtet. Um die durchgeführten Berechnungen einfach mit verschiedenen zweiatomigen Molekülen durchführen zu können wurden eine Hilfsklasse „Molecule“ implementiert.

```
class Molecule:
    '''
     generic class for a molecule, can be extended by a class for a specific
molecule
    '''
    def __init__(self, name, electronic_state, rot_state, m1,m2, Re, ome, Ed = 0,
min_electronic_energy =0, full_name=''):
        '''
        :param name: formula name of the molecule
        :param electronic_state: short Name of the electronic state for
referencing,
         needs to match file name for the RKR Data
        :param rot_state: rotational quantum number J
        :param m1: Mass of the first atom
        :param m2: Mass of second atom
        :param Re: equilibrium distance
        :param ome: vibrational constant
        :param Ed: Dissociation energy
        :param min_electronic_energy: relative to the minimum of the electronic
ground state
```

```
        :param full_name: full name of the electronic_state
        '''
```

Diese Klasse lädt dann die als Textdatei zu hinterlegten Daten für das RKR-Potential. Es wurden jeweils verschieden Methoden implementiert, um für ein zu übergebendes Array mit Ortskoordinaten ein Array mit Werten des interpolierten RKR-Potentials, des Harmonischen Potentials (29) oder des Morsepotential (38) zu generieren

Die Klasse wird dann von einer weiteren Klasse Na2 beerbt, in der die Molekülkonstanten für die drei betrachteten Zustände des Na2 Moleküls gesetzt werden.

Hierbei wurden folgende Werte für das Na2 Molekül und die betrachteten Zustände verwendet [16]:

Relative Molekülmasse des Na2 Moleküls: 45.9795

Tabelle 1: Molekülkonstanten für die drei betrachteten Zustände des Na2 Moleküls

Elektronischer Zustand	$X^1\Sigma_g^+$	$A\ ^1\Sigma_u^+$	$B\ ^1\Pi_u$
Schwingungsfrequenz ω_0 [cm^{-1}]	159,20	117,323	124,09
Dissoziationsenergie* D [cm^{-1}]	6022	8310	2671
Gleichgewichtsabstand R_e [Å]	3,0787	3,6384	3,4226
Lage des Energieminimums in Relation zum Grundzustand	0	14680	20320

* Die Dissoziationsenergie ist in Relation zum Minimum des jeweiligen Zustandes angegeben.

Diese Daten sowie die Werte für das RKR-Potential liegen in der Spektroskopie üblichen Einheiten vor, bei der die Schwingungsfrequenz sowie die Energie über die korrespondierende Wellenzahl in cm^{-1} ausgedrückt werden. Alle Werte werden bei der Initialisierung der Klasse in atomare Einheiten umgerechnet.

Die Daten für die RKR-Potentiale wurden [11] und [12] entnommen.

Tabelle 2: RKR-Potential für das Na2 Molekül im elektronischen $X^1\Sigma_g^+$ Zustand und im B $^1\Pi_u$ Zustand
v … Schwingungsquantenzahl
E … Energie in cm-¹
R_1, R_2 … linker und rechter Umkehrpunkt in Ångstrom

	$X^1\Sigma_g^+$ Zustand			B $^1\Pi_u$ Zustand		
v	E / cm^{-1}	R_1 / Å	R_2 / Å	E / cm^{-1}	R_1 / Å	R_2 / Å
-0,5	0	3,0787	3,0787	0	3,4226	3,4226
0	79,349	2,9486	3,2206	61,814	3,2754	3,5835
1	237,019	2,86	3,33	184,487	3,1754	3,7117
2	393,227	2,8021	3,4151	305,712	3,1102	3,8061
3	547,963	2,7567	3,4849	425,453	3,0595	3,8872
4	701,219	2,7186	3,5476	543,673	3,0173	3,9608
5	852,984	2,6856	3,6058	660,333	2,9809	4,0298
6	1003,25	2,6561	3,6607	775,393	2,9487	4,0955
7	1151,99	2,6295	3,7131	888,811	2,9198	4,1589
8	1299,2	2,6051	3,7636	1000,55	2,8935	4,2208
9	1444,87	2,5826	3,8127	1110,55	2,8695	4,2816
10	1588,98	2,5617	3,8606	1218,79	2,8473	4,3417
11	1731,51	2,5421	3,9077	1325,21	2,8266	4,4013
12	1872,45	2,5237	3,954	1429,76	2,8073	4,4608
13	2011,77	2,5064	3,9997	1532,4	2,7894	4,5204
14	2149,46	2,4899	4,045	1633,06	2,7725	4,5803
15	2285,49	2,4744	4,0901	1731,7	2,7565	4,6407
16	2419,84	2,4596	4,135	1828,24	2,7415	4,7019
17	2552,49	2,4454	4,1797	1922,62	2,7273	4,7641
18	2683,41	2,432	4,2245	2014,77	2,7139	4,8275
19	2812,58	2,4191	4,2693	2104,59	2,7012	4,8925
20	2939,98	2,4067	4,3143	2191,99	2,6892	4,9593
21	3065,56	2,3949	4,3594	2276,85	2,6778	5,0282
22	3189,31	2,3835	4,4049	2359,07	2,667	5,0998
23	3311,18	2,3726	4,4508	2438,5	2,6567	5,1745
24	3431,15	2,3621	4,4971	2514,98	2,6469	5,2528
25	3549,19	2,3519	4,5439	2588,34	2,6375	5,3356
26	3665,24	2,3422	4,5914	2658,39	2,6285	5,4236
27	3779,28	2,3329	4,6395	2724,89	2,6196	5,5181
28	3891,27	2,3239	4,6884	2787,61	2,6109	5,6203
29	4001,16	2,3152	4,7381	2846,26	2,6021	5,7324
30	4108,9	2,3068	4,7888			
31	4214,45	2,2988	4,8406			
32	4317,76	2,291	4,8936			
33	4418,78	2,2836	4,9479			
34	4517,44	2,2764	5,0036			
35	4613,7	2,2695	5,0609			
36	4707,48	2,2629	5,12			
37	4798,74	2,2566	5,1811			
38	4887,39	2,2505	5,2444			
39	4973,36	2,2446	5,31			
40	5056,59	2,2391	5,3784			
41	5136,99	2,2338	5,4498			
42	5214,48	2,2287	5,5246			
43	5288,98	2,2239	5,6032			
44	5360,38	2,2193	5,6861			
45	5428,6	2,215	5,774			

Tabelle 3: RKR-Potential für das Na2 Molekül im A $^1\Sigma_u^+$ Zustand
v … Schwingungsquantenzahl
E … Energie in cm^{-1}
R_1, R_2 … linker und rechter Umkehrpunkt in Ångstrom

v	E / cm^{-1}	R_1 / Å	R_2 / Å	v	E / cm^{-1}	R_1 / Å	R_2 / Å
min	14680,581	3,63	3,63	24	17342,502	2,79244	5,15629
-0,5	14680,589	3,628	3,632	25	17442,251	2,77986	5,19831
-0,25	14709,897	3,521	3,745	26	17541,31	2,76768	5,24013
0	14739,161	3,48654	3,80319	27	17639,678	2,75588	5,28177
1	14855,769	3,38289	3,93273	28	17737,356	2,74445	5,32328
2	14971,662	3,31499	4,02664	29	17834,343	2,73337	5,36466
3	15086,841	3,26179	4,106	30	17930,637	2,72262	5,40596
4	15201,306	3,21717	4,1769	31	18026,238	2,71219	5,44719
5	15315,058	3,17835	4,24213	32	18121,144	2,70206	5,48838
6	15428,098	3,14377	4,30325	33	18215,354	2,69224	5,52955
7	15540,427	3,11247	4,36122	34	18308,865	2,6827	5,57073
8	15652,046	3,08379	4,4167	35	18401,675	2,67344	5,61193
9	15762,956	3,05728	4,47014	36	18493,781	2,66445	5,65319
10	15873,159	3,03258	4,5219	37	18585,179	2,65573	5,69452
11	15982,656	3,00945	4,57223	38	18675,866	2,64727	5,73594
12	16091,449	2,98767	4,62134	39	18765,838	2,63907	5,77748
13	16199,538	2,96707	4,66941	40	18855,091	2,63111	5,81917
14	16306,926	2,94753	4,71656	41	18943,618	2,62341	5,86102
15	16413,614	2,92894	4,76291	42	19031,416	2,61594	5,90307
16	16519,603	2,91119	4,80855	43	19118,477	2,60873	5,94533
17	16624,894	2,89422	4,85357	44	19204,795	2,60175	5,98784
18	16729,489	2,87796	4,89804	45	19290,363	2,59501	6,03062
19	16833,39	2,86234	4,94201	46	19375,173	2,58851	6,07369
20	16936,596	2,84732	4,98556	47	19459,218	2,58226	6,11709
21	17039,11	2,83286	5,02872	48	19542,488	2,57624	6,16085
22	17140,932	2,81891	5,07153	49	19624,974	2,57047	6,205
23	17242,062	2,80545	5,11404	50	19706,666	2,56493	6,24957

Da Werte für das RKR-Potential nur an einer relativ geringen Anzahl von Punkten vorliegen, wurden die Daten stückweise quadratisch interpoliert.
Interpolationsfehler werden später noch diskutiert.

Die RKR-Potentiale für die drei betrachteten elektronischen Zustände sind für einen besseren Vergleich gemeinsam in Abb. 2 dargestellt. Hierfür wurde für das Potential des B $^1\Pi_u$ Zustandes noch die notwendige Energie zur Anregung vom elektronischen Grundzustand in diesen Zustand addiert. Die Werte für den A $^1\Sigma_u^+$ Zustand in Tabelle 3 sind bereits relativ zum Minimum des Grundzustands angegeben.

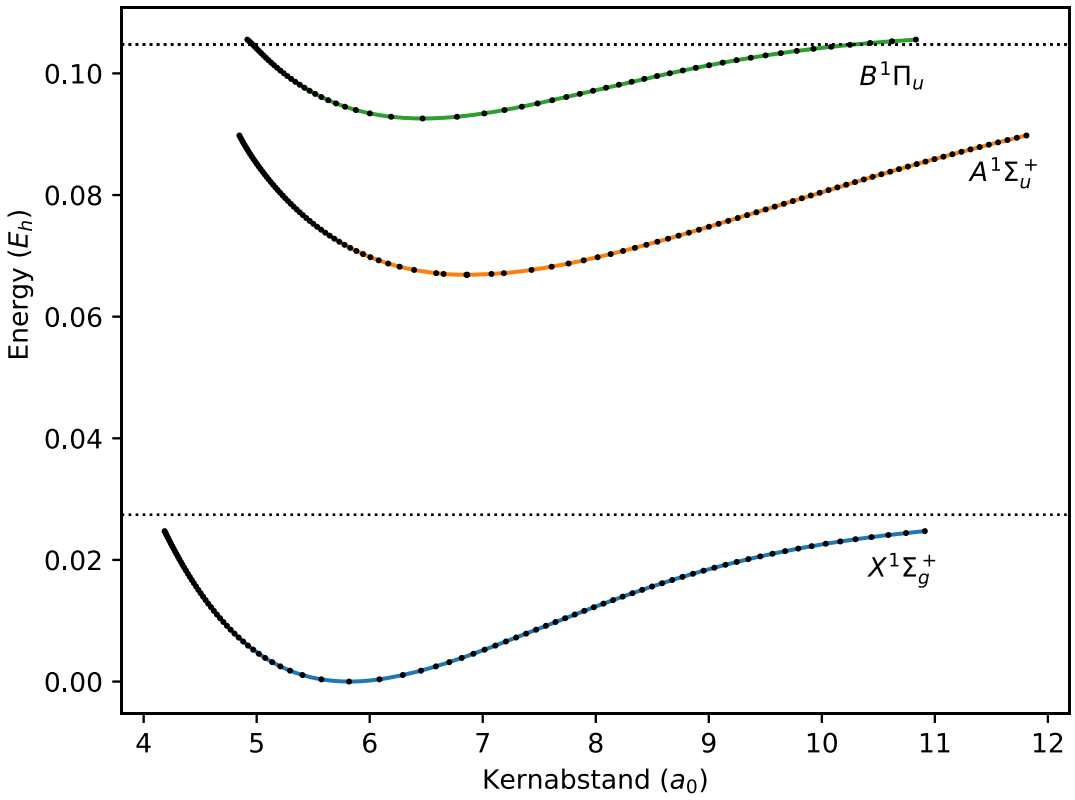

Abb. 2: Vergleich der Potentiale des $X^1\Sigma_g^+$, A $^1\Sigma_u^+$ und B $^1\Pi_u$ Zustandes des Na2 Moleküls. Die gepunkteten Linien zeigen die zugehörigen Dissoziationsenergien an.

Hier wurden für jede Potentialkurve 512 Interpolationspunkte gewählt. Die Punkte an denen tatsächlich Daten vorliegen sind entsprechend markiert. Im abstoßenden Bereich sieht man, dass die vorliegenden Daten für die beiden angeregten Zustände nicht allzu weit über die Lage des Minimums des Grundzustandes herausreichen. Dies wird für die Berechnung der Franck-Condon-Faktoren wichtig sein.
Die beiden elektronischen Zustände A $^1\Sigma_u^+$ und B $^1\Pi_u$ dissoziieren beide in dieselben atomaren Zustände 3S+3P und haben entsprechend dieselbe Dissoziationsenergie. Auffallend ist, dass die Potentialkurve des B $^1\Pi$ Zustandes die Dissoziationsenergie schneidet, daher einen Potentialwall oberhalb der Dissoziationsenergie besitzt.

6.3 Franck-Condon-Faktoren – RKR-Potential

Für die zuvor beschriebenen drei RKR-Potentiale wurden nun die ersten zehn Eigenschwingungsfunktionen bestimmt. Die verfügbaren Daten für die RKR-Potentiale überlappen sich nur teilweise, wie in Abb. 2 zu sehen ist. Nur den gemeinsamen Bereich zu verwenden, würde vor allem für die höher angeregten Schwingungszustände zu schlechten Ergebnissen bei der Berechnung der Eigenzustände führen. Es wurden daher für diesen Schritt die gesamten vorliegenden RKR-Daten für den jeweiligen elektronischen Zustand verwendet. Zur punktweisen Berechnung des Produkts der Schwingungseigenfunktionen verschiedener elektronischer Zustände in (27) ist es jedoch notwendig, dass die Lösungen an den gleichen räumlichen Punkten vorliegen. Daher wurden die gefundenen Lösungen im zweiten Schritt in ein gemeinsames Raster eingefügt, welches den gesamten Bereich abdeckt. Außerhalb des Bereichs der vorliegenden Daten des jeweiligen Zustandes wurden die Lösungsfunktionen mit Null angenommen. Um einfach korrespondierende räumliche Raster für den gemeinsamen Bereich und die Einzelbereiche zu erzeugen, wurde die Hilfsunktion double_linspace in der Datei helper_functions.py implementiert.

Für die konkret durchgeführten Berechnungen wurde der gemeinsame Bereich für jeweils zwei Potentiale in 2^{10} Punkte zerlegt.

Für die numerische Bestimmung der Eigenschwingungsfunktionen wurde entsprechend (53) dann die Matrix für die diskretisierte Schrödingergleichung aufgestellt. Die Diagonalen und Nebendiagonalen in (53) können mit Hilfe der Python Bibliothek NumPy folgendermaßen zugewiesen werden:

```
diagonal = Vi + 1.0 / (M * dx * dx)
off_diag = np.ones(N - 1) * (-1.0 / (2 * M * dx * dx))
```

Vi … Array mit den interpolierten Werten für das Potential.
M … reduzierte Masse
dx … räumlicher Anstand zwischen zwei Potentialpunkten

Die Gesamtmatrix in (53) kann dann einfach als Summe von Einzelmatrizen, die nur die Hauptdiagonale oder eine der Nebendiagonalen enthalten, ausgedrückt werden.

```
H = np.diag(diagonal) + np.diag(off_diag, -1) + np.diag(off_diag, 1)
```

Auf Grund des wesentlich besseren Laufzeitverhaltens gegenüber Methoden die mit der vollständigen Matrix arbeiten, wurde in weiterer Folge jedoch ausschließlich mit der Funktion scipy.linalg.eigh_tridiagonal gearbeitet. Dieser Funktion können direkt die Diagonalelemente und Nebendiagonalelemente übergeben werden können. Ein Vergleich der Laufzeit wird in der Datei compare_speed.py durchgeführt.

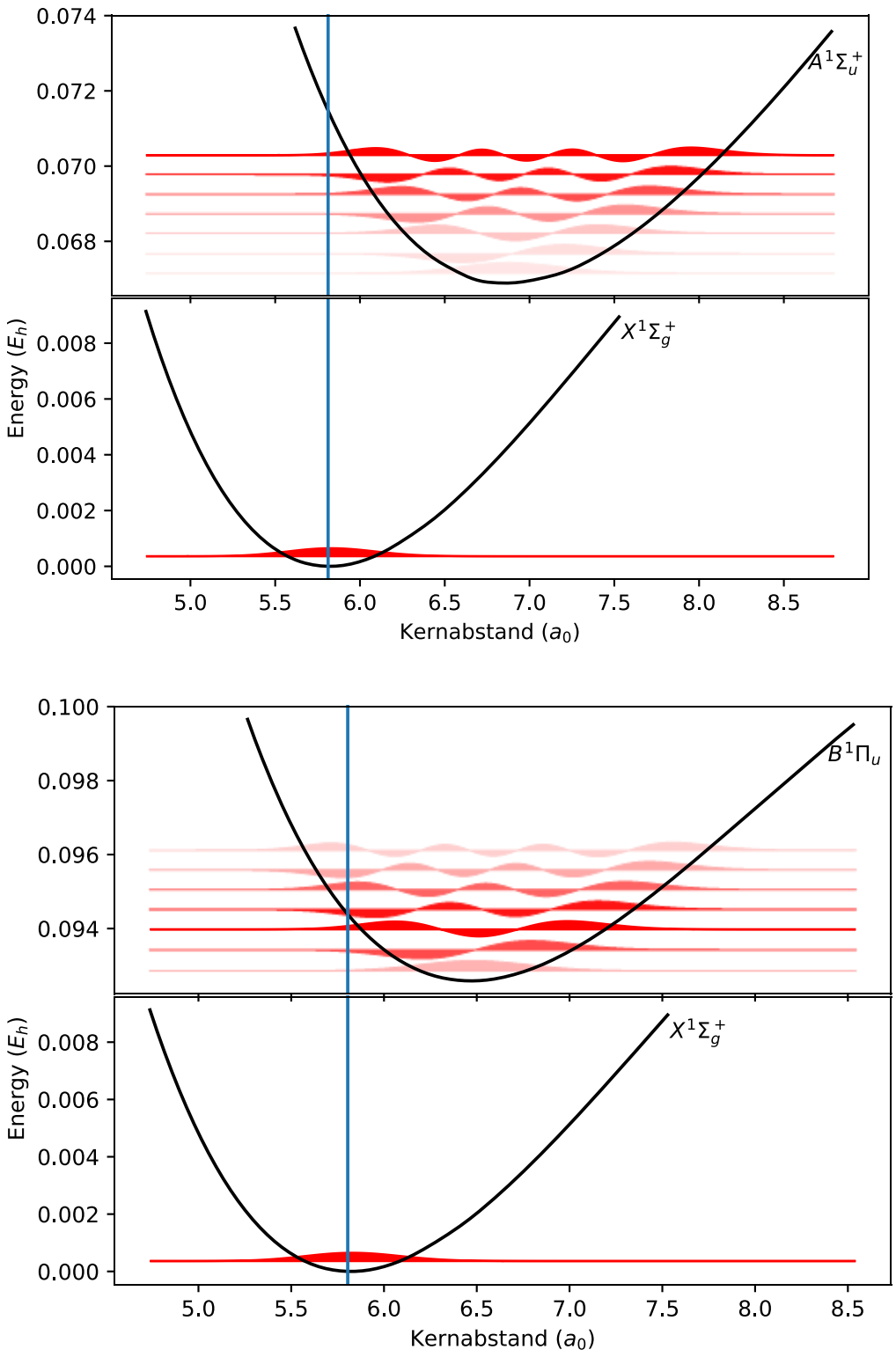

Abb. 3: Schwingungsgrundzustand des $X^1\Sigma_g^+$ Zustandes und die ersten zehn Eigenfunktionen des $A\ ^1\Sigma_u^+$ sowie des $B\ ^1\Pi_u$ Zustandes. Die Farbintensität entspricht der relativen Intensität der Übergänge.

Betrachtet man Abb.3, ist auch rein visuell erkenntlich, dass es aufgrund des stark verschobenen Gleichgewichtsabstandes des A- Zustandes zum X- Zustand kaum einen Bereich gibt, in dem der Grundzustand und die ersten angeregten Zustände gleichzeitig maßgeblich von Null verschieden sind und daher kaum Übergänge zwischen diesen stattfinden werden.

Zur Berechnung der FC-Faktoren wurden die Lösungsfunktionen beider Zustände entsprechend (27) paarweise multipliziert und darüber integriert. Dazu wurde das Simpson-Verfahren implementiert. Die Summe jeweils über die geraden und ungeraden Funktionswerte in (55) lässt sich mittels NumPy Arrays über entsprechende Indizierung ausdrücken.

```
def simpson(xi, fi):
    dx = xi[1] - xi[0]
    N = fi.size  # number of Points
    boundaries = fi[0] + fi[-1]
    sum_odd = np.sum(fi[1:N - 2:2], 0)
    sum_even = np.sum(fi[2:N - 2:2], 0)
    integral = dx * (1.0 / 3.0) * (boundaries + 2 * sum_even + 4 * sum_odd)
    return integral
```

Dieser Funktion kann sowohl ein eindimensionales Array (mit den punktweise vorliegenden Werten fi einer Funktion), oder ein zweidimensionales Array mit den Funktionswerten mehrerer zu integrierenden Funktionen übergeben werden. In diesem Fall wird ein Array mit den Lösungen zurückgegeben.

Die FC-Faktoren ergeben sich wie folgt

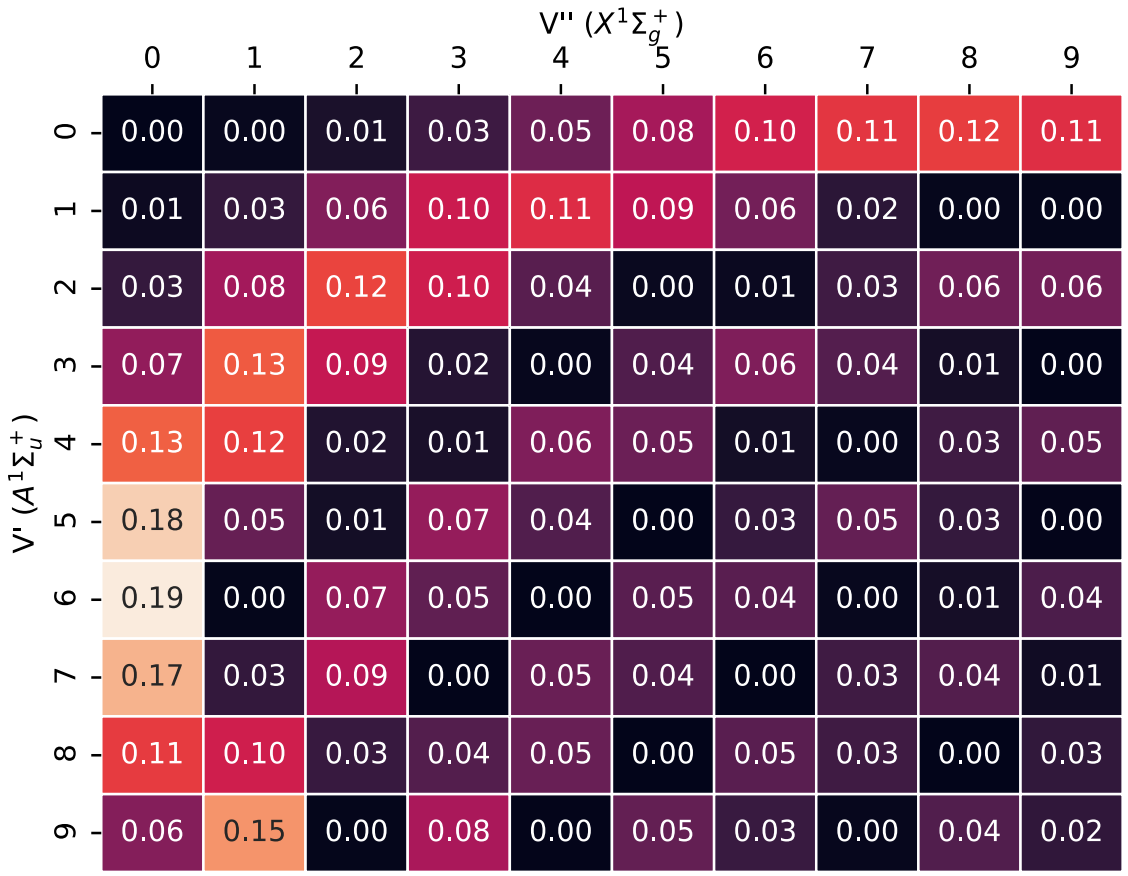

Abb. 4. Franck-Condon-Faktoren für den des $X^1\Sigma_g^+$ → $A\ ^1\Sigma_u^+$ Übergang

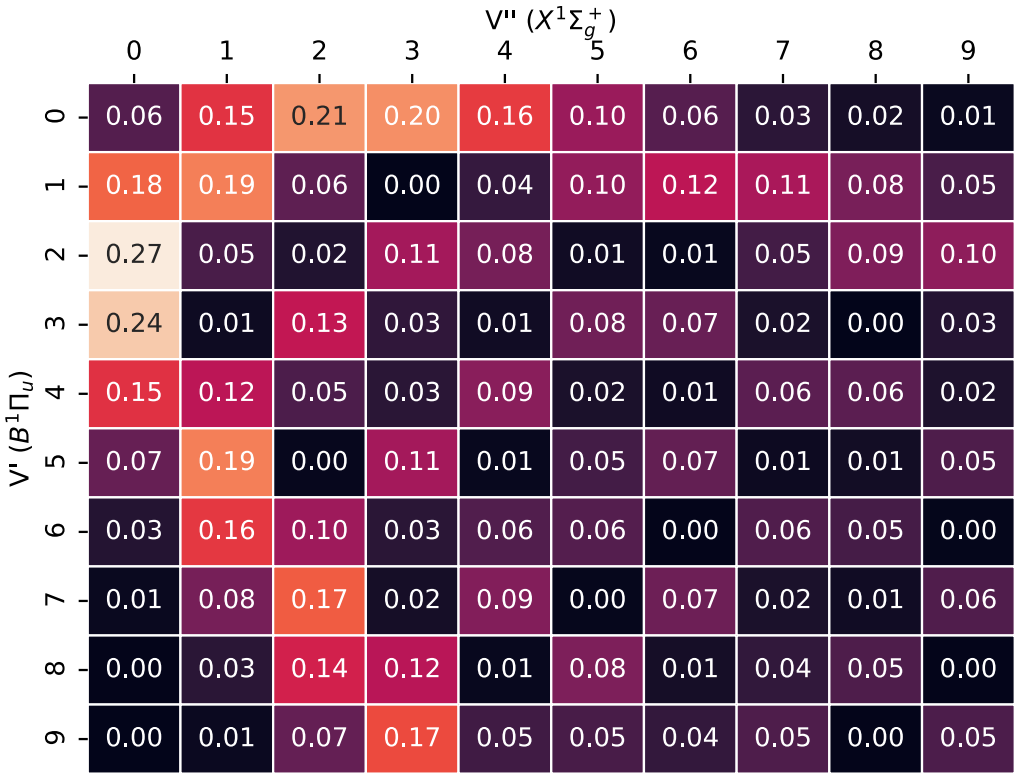

Abb. 5: Franck-Condon-Faktoren für den des $X^1\Sigma_g^+$ → $B\ ^1\Pi_u$ Übergang

6.4 Vergleich der Modellfunktionen

Für den Bereich für den RKR-Daten vorlagen, wurden nun auch das harmonische Potential und das Morsepotential entsprechend (29) und (38) punktweise berechnet.

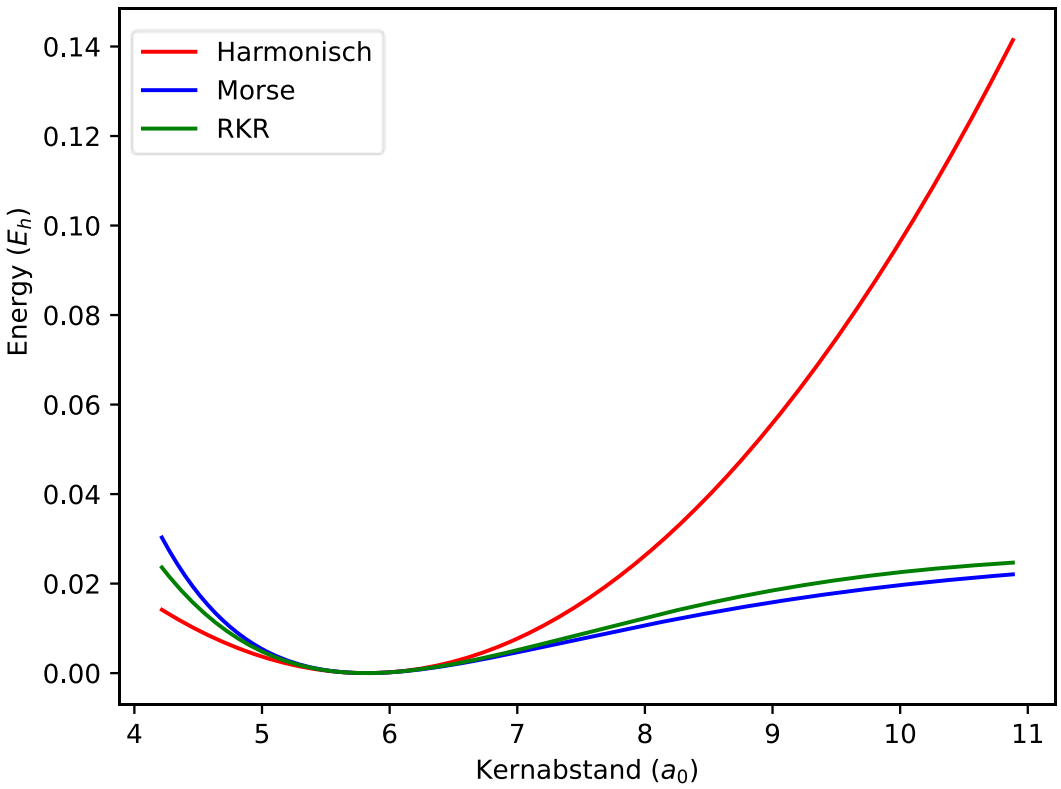

Abb. 6 Vergleich des Harmonischen und Morsepotentials als Modellfunktion für den $X^1\Sigma_g^+$ Zustand mit dem RKR-Potential

Wie man am Beispiel des Grundzustandes für das Na2 Moleküls sieht, wird das tatsächliche Potential vor allem im anziehenden Bereich durch das Morsepotential besser angenähert. Für den A und B Zustand zeigte sich ein ähnliches Bild. Für die ersten 10 Schwingungszustände wurde nun die Franck-Condon-Faktoren unter Verwendung dieser Modelfunktionen berechnet. Hierzu wurden die FC-Faktoren für das Morsepotential numerisch, und die FC-Faktoren für das harmonische Potential mittels (34) analytisch ausgewertet und dann die Differenz zu den Ergebnissen bei der Verwendung des RKR-Potentials gebildet.

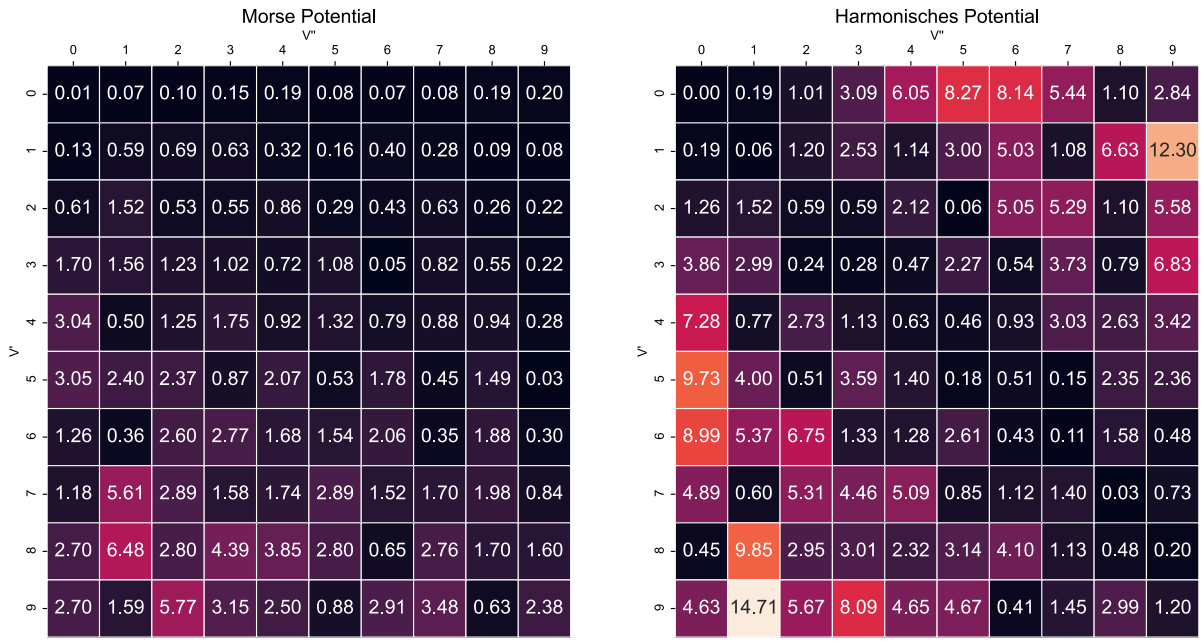

*Abb. 7: Absoluten Fehler*100 für die Franck-Condon-Faktoren bei Verwendung des Morse oder des Harmonischen Potentials als Modellfunktion für die $X^1\Sigma_g^+$ -> A $^1\Sigma_u^+$ Übergänge*

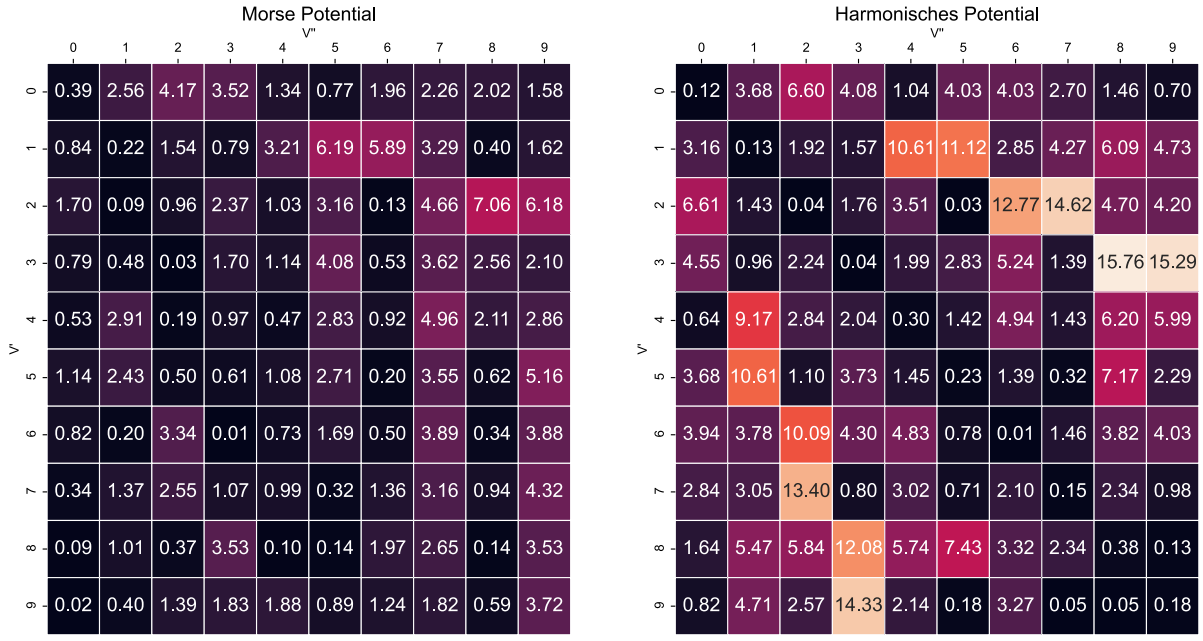

*Abb. 8: Absoluter Fehler*100 für die Franck-Condon-Faktoren bei Verwendung des Morse oder des Harmonischen Potentials als Modellfunktion für die $X^1\Sigma_g^+$ -> B $^1\Pi_u$ Übergänge*

Bei beiden untersuchten Übergängen erwies sich das Morsepotential als überlegen zur Abschätzung der Franck-Condon-Faktoren. Obwohl es mit nur einem zusätzlichen spektroskopischen Parameter gegenüber dem harmonischen Potential auskommt, führt es zu einer deutlichen Verringerung des

Fehlers im betrachteten Bereich. Insgesamt bieten beide Modellfunktionen jedoch eine brauchbare Abschätzung im Bereich der ersten 10 Schwingungsfunktionen.

6.5 Interpolationsfehler

Da die verwendeten Potentialkurven des $X^1\Sigma_g^+$, A $^1\Sigma_u^+$ und B $^1\Pi_u$ nur an diskreten Punkten vorliegen, deren Abstand zu groß ist, um sinnvolle Resultate bei der Berechnung der Wellenfunktionen und Franck-Condon Integrale zu erhalten, müssen weitere Punkte zwischen diesen Werten interpoliert werden. Hier wurde eine stückweise quadratische Interpolation gewählt, da besonders im Bereich des Potentialminimums das Molekülpotential gut durch ein Parabelpotential angenähert werden kann. Daher erschien die quadratische Interpolation als berechtigte Wahl. Der durch die Interpolation zusätzlich entstehende Fehler ist jedoch nur schwer abschätzbar.

6.6 Extrapolationsfehler

Da die Umkehrpunkte im RKR-Potential für das Na2 Molekül nicht für alle angeregten Zustände bis zum Dissoziationslimit vorliegen, stellt sich auch die Frage nach der Extrapolation.

Hier wurde keine explizite Extrapolation durchgeführt und der Integrationsbereich auf den Bereich tatsächlich vorliegender Potentialwerte beschränkt, bzw. durch die Randbedingung $\Psi(R_{max}) = \Psi(R_{min}) = 0$ implizit eine Extrapolation mit unendlich hohen Potentialen außerhalb des Bereichs der vorliegenden Daten gemacht. Da alle Berechnungen nur für die ersten 10 angeregten Zustände durchgeführt wurden, und die maximalen Schwingungszustände, die für die Gewinnung der RKR-Potentiale verwendet wurden, deutlich darüber hinausgehen, scheint dies eine gerechtfertigte Annahme zu sein. Zur Berechnung der Franck-Condon-Faktoren zwischen höher angeregten Schwingungszuständen, könnte man eine Extrapolation im anziehenden Bereich zum Dissoziationslimit andenken. Speziell zur Modellierung von Molekülpotentialen im Bereich großer Kernabstände wurde z.B. das sogenannte „Morse Long Range Potential“ entwickelt [13].

7 Zusammenfassung

Untersucht wurden die Übergänge zwischen verschiedenen Schwingungszuständen des Na2 Moleküls innerhalb der elektronischen Übergänge $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow$ A $^1\Sigma_u^+$ und $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow$ B $^1\Pi_u$. Es wurden die Franck-Condon-Faktoren zwischen den jeweils ersten 10 Schwingungszustände in den elektronischen Zuständen ausgewertet. Zur Auswertung der Franck-Condon-Faktoren wurde das spektroskopisch gewonnene RKR-Potential verwendet. Die Daten der Potentiale wurden verschiedenen Arbeiten entnommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 dargestellt.

Die großen Unterschiede in den bevorzugten Schwingungsübergängen im $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow$ A $^1\Sigma_u^+$ im Vergleich zum $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow$ B $^1\Pi_u$ Übergang dürfte dabei vor allem auf den stark unterschiedlich verschobenen Gleichgewichtsabstand zurückzuführen sein.

Die so gewonnen Ergebnisse wurden mit den Resultaten bei der Verwendung einfacher analytischer Modellfunktionen, einem Harmonischen- und einem Morsepotential, verglichen. Die Ergebnisse dieses Vergleichs finden sich in Abb. 5 und 6.

Von den betrachteten Modellfunktionen hat vor allem das Morsepotential eine recht gute Übereinstimmung mit den numerischen Werten gezeigt. In der Literatur findet man weitere Vergleiche für andere Moleküle und Übergänge, die darauf hinweisen, dass das Morsepotential gut geeignet als Modellfunktion zum Zweck der Berechnung der Franck-Condon-Faktoren ist. Da sich dieses sehr einfach mit nur drei spektroskopischen Parametern gewinnen lässt, sollte dieses von gutem Nutzen in der praktischen Anwendung sein.

8 Literaturverzeichnis

1. **Haken, Hermann and Wolf, Christoph.** *Molekülphysik und Quantenchemie.* 5. Auflage. s.l. : Springer, 2005.

2. **Demtröder, Wolfgang.** *Molekülphysik.* s.l. : Oldenbourg Verlag, 2013.

3. **Basdevant, Jean-Louis and Dalibard, Jean.** *Quantum Mechanics.* s.l. : Springer, 2005.

4. **Condon, Edward.** A theory of intensity distributions in band systems. *Physical Review.* Dezember 1926, pp. 1182-1187.

5. —. Nuclea motions associated with electron transitions in diatomic molecules. *Physical Review.* December 1928, pp. 858-872.

6. **Ansbacher, F.** F. Ansbacher: A note on the Overlap integral of two harmonic oscillator wave functions. *Zeitschrift für Naturforschung A.* 1959.

7. **Chang, Jia-Lin.** A new formula to calculate Franck–Condon factors for displaced. *Journal of Molecular Spectroscopy.* April 2005, pp. 102-104.

8. **Field, Robert.** 5.61 Physical Chemistry. [Online] 2017. [Cited: 08 01, 2020.] https://ocw.mit.edu/courses/chemistry/5-61-physical-chemistry-fall-2017/lecture-notes/MIT5_61F17_lec19.pdf.

9. **Field, Robert W.** MIT Open Courseware. *Construction of Potential Curves by the Rydberg-Klein-Rees Method (RKR).* [Online] 2008. [Cited: 11 6, 2019.] https://ocw.mit.edu/courses/chemistry/5-80-small-molecule-spectroscopy-and-dynamics-fall-2008/lecture-notes/21_580ln_fa08.pdf.

10. **Cuppen, Jan.** *A divide and conquer method for the symmetric eigenproblem.* s.l. : Springer, 1981. Vols. Numerische Mathematik 36,177-195.

11. **Puschnig, Peter.** *Computerorientierte Physik.* [Online] 2017. http://physik.uni-graz.at/~pep/CompOriPhys/CoP2017.pdf.

12. **Demtröder, Wolfgang and Stock, M.** Molecular Constants and Potential Curves of Na, from Laser-Induced Fluorescence. *Journal of Molecular Spectroscopy.* Oktober 1975, pp. 476-486.

13. **Kaminsky, M E.** New spectroscopic constants and RKR potential for the A 1Σu+ state of Na2 . *The Journal of Chemical Physics.* 1977, pp. 4951-4953.

14. **Roy, Robert, Nikesh S. Dattani u.a.** Accurate analytic potentials for Li2(XΣ1+g) and Li2(AΣ1+u) from 2 to 90 Å, and the radiative lifetime of Li(2p). *The Journal of Chemical Physics.* 11 2009.

15. **Roy, Robert J. Le.** *Chapter 6 of Equilibrium Structures of Molecules.* [ed.] J. Demaison and A. G. Csaszar. London : s.n., 2011. pp. 159-203.

16**. National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce,** NIST Chemistry WebBook, https://webbook.nist.gov/cgi/inchi/InChI%3D1S/2Na