

1. Linienbreiten: Spektrallinien von Emissionsspektren haben keine scharfe Frequenz sondern besitzen eine bestimmte **Linienbreite**. Diese kommt durch drei Beiträge zustande: die **natürliche Linienbreite**, gegeben durch die Lebensdauer des Überganges, die **Stoßverbreiterung** bestimmt durch die mittlere Stoßzeit der Gasatome untereinander und die **Dopplerverbreiterung**, bestimmt durch die Geschwindigkeitsverteilung der Gasatome. Wir betrachten den **Übergang bei $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$ in Ne:**

- a) Berechnen Sie die natürliche Linienbreite für die **Übergangslbensdauer $\tau = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ s}$** .
- b) Berechnen Sie die Stoßverbreiterung für **Ne-Atome** bei **Raumtemperatur** und einem Druck von **$p = 0,5 \text{ Torr}$** . Die mittlere Stoßzeit sei gegeben durch $\tau_c = \frac{1}{\sigma_s \cdot p} \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot m_{Ne} \cdot k_B \cdot T}{8}}$. Schätzen Sie den Stoßquerschnitt σ_s geometrisch ab.
- c) Die Dopplerverbreiterung ist gegeben durch $\Delta v_D = \sqrt{8 \cdot \ln 2} \cdot \frac{1}{\lambda_0} \cdot \sqrt{\frac{k_B \cdot T}{m}}$. Erklären Sie qualitativ woher diese Beziehung kommt und berechnen Sie die **Dopplerverbreiterung für Ne bei Raumtemperatur**. Die gegebene Beziehung gilt nur für den Fall, dass die Natürliche Linienbreite $\Delta v_N \ll v_0 \cdot \frac{\sqrt{(k_B \cdot T)/m}}{c}$ ist. Ist diese Bedingung hier erfüllt?
- d) Welcher der obigen Beiträge ist dominant?

2. Rotationsenergien eines starren Moleküls: Der **Hamiltonoperator eines starren Rotators** lautet

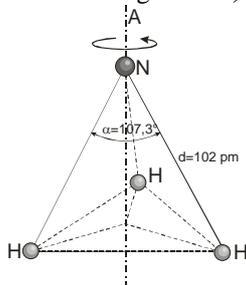
$$\mathbf{H}_{Rot} = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot I_A} \cdot \Delta = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot I_A} \cdot \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \text{ die Eigenwertgleichung } \mathbf{H}_{Rot}\Psi = E_{Rot}\Psi$$

mit E_{Rot} als **quantenmechanisch erlaubte Rotationsenergien**. I_A ist das Trägheitsmoment des starren Rotators bezogen auf eine Achse A.

- a) Zeigen Sie mit Hilfe des **Separationsansatzes** $\psi(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)$, dass sich die Eigenwertgleichung in einen nur von φ und einen nur von ϑ abhängigen Teil aufspalten lässt. Lösen Sie die Differentialgleichung für $\Phi(\varphi)$. Welche **Randbedingungen** müssen für eine **physikalisch sinnvolle** Lösung gelten?
- b) Nach durchgeführter Separation ergibt sie für $\Theta(\vartheta)$ die folgende Differentialgleichung: $\frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta(\vartheta)}{d\vartheta} \right) + \left(C - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \right) \cdot \Theta(\vartheta) = 0$, $C = \frac{2 \cdot I_A \cdot E_{Rot}}{\hbar^2}$ Dies ist die sogenannte **Legendre'sche Differentialgleichung**, welche die Lösungsfunktionen $\Theta_{lm}(\vartheta) = P_l^{|m|}(\cos \vartheta)$ besitzt. Die $P_l^m(x)$ sind wie folgt definiert: $P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \cdot \frac{d^m}{dx^m} \cdot P_l(x)$, $P_l(x) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \cdot \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$; $x \equiv \cos \vartheta$. **Welche Werte kann m gemäss dieser Definition annehmen?** Berechnen Sie explizit $\Theta_{0m}(\vartheta)$ bis $\Theta_{2m}(\vartheta)$, verifizieren Sie diese Funktionen als Lösungen der Legendre'sche Differentialgleichung und versuchen Sie daraus einen **Zusammenhang zwischen C und l abzuleiten**.
- c) Bestimmen Sie aus den vorhergehenden Ergebnissen die **Energieeigenwerte E_{Rot} des starren Rotators**. Was kann man über die Abhängigkeit von E_{Rot} von den Quantenzahlen l und m aussagen?

Bitte Seite wenden!

3. **Rotationsenergien des Ammoniakmoleküls:** Das Ammoniakmolekül (NH_3 , siehe Skizze) besteht aus einer nahezu tetraedrischen Anordnung von 3 Wasserstoffatomen und einem Stickstoffatom. Der Abstand d zwischen N und H beträgt 102 pm, der Bindungswinkel α zwischen H-N-H beträgt $107,3^\circ$. Die molare Masse von Wasserstoff beträgt $M = 1,00794 \text{ g/mol}$.



- a) Bestimmen Sie die **Folge der möglichen Rotationsenergien** des Ammoniakmoleküls um die **Achse A** (siehe Skizze) unter der Annahme, dass es sich um einen starren Körper handelt. Geben Sie die Energien **für $l = 1, 2, 3$** numerisch an.

- b) Bestimmen Sie **für $l = 1, 2, 3$** die Winkelgeschwindigkeiten des Moleküles.

(Lösung: $\omega_l = \sqrt{l \cdot (l + 1)} \cdot 2,33 \cdot 10^{12} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$)

4. **Laserspektroskopie von Molekülzuständen:** Wie gross muss der **zeitliche Abstand Δt** zweier Femtosekunden-Laserpulse sein, welche ein **Na_2 -Molekül** in den **Schwingungszustand $n = 1$** des **$2^1\Sigma_u$ -Zustandes** ($\omega_e = 125 \text{ cm}^{-1}$) anregen, damit der zweite Puls das Molekül **im gleichen Kernabstand** vorfindet, wie der erste Puls? (Lösung: $\Delta t = 177,8 \text{ fs}$)