

**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  $\sigma_s$  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

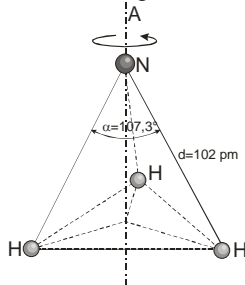
$$\mathbf{H}_{Rot} = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot I_A} \cdot \Delta = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot I_A} \cdot \left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}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

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  $\varphi$  und einen nur von  $\vartheta$  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 ( $\text{NH}_3$ , 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  $\alpha$  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  $\Delta t$**  zweier Femtosekunden-Laserpulse sein, welche ein  **$\text{Na}_2$ -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:  $\Delta t = 177,8 \text{ fs}$ )