

Abgabe: Di., 01.11.2016, 10:00 Uhr

Name:

Gruppe:

Zur Vorbereitung der folgenden Vorlesungsstunden und Übungen:

Rekapitulieren Sie den Inhalt der Vorlesung PC-2 (Aufbau der Materie) oder einer von Ihnen gehörten äquivalenten Vorlesung einer anderen Universität.

Aufgabe 1: Naturkonstanten und gebräuchliche spektroskopische Einheiten

Erstellen Sie sich eine Umrechnungsmatrix der gebräuchlichen spektroskopischen Einheiten, indem Sie die folgenden Felder ausfüllen:

Einheit	cm^{-1}	Hz	eV	J	kJ/mol	Hartree
1 cm^{-1}						
1 Hz						
1 eV						
1 J						
1 kJ/mol						
1 Hartree						

Recherchieren Sie für die Rechnungen die *aktuellen offiziell akzeptierten* Werte aller benötigten Naturkonstanten im Internet (z.B. PTB oder NIST). Geben Sie die gefundenen Werte und die Quellen an. Rechnen Sie, um der hohen Genauigkeit spektroskopischer Messungen zu genügen, *so genau wie möglich* und *so genau wie sinnvoll*.

Aufgabe 2: Bond length of CO

The $J = 1$ to $J = 2$ transition for $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ occurs at 2.3054×10^5 MHz.

- Calculate the values of the rotational constant and the bond length of the molecule (*i*) assuming the rigid rotor model and (*ii*) assuming that CO is a non-rigid rotor with a centrifugal distortion constant of 180 kHz.
- Accepting the above value for the centrifugal distortion constant, calculate the frequencies for the $J = 0$ to $J = 1$ and the $J = 20$ to $J = 21$ transitions of the molecule. Compare your results to the calculated frequencies neglecting centrifugal distortion.

Note: Do the calculation using the exact atomic masses of the atoms. Search the literature or the internet for the appropriate values. Cite your source(s) as if you were writing a scientific paper.

Aufgabe 3: Harmonic and anharmonic oscillator: HBr

The IR spectrum of H^{79}Br shows an intense band at $\tilde{\nu} = 2559 \text{ cm}^{-1}$.

- (a) To which vibrational transition can this band be assigned?
- (b) Assuming the harmonic oscillator model, calculate the time that the molecules needs for one oscillation period.
- (c) Assuming the harmonic oscillator model, calculate the value of the force constant of the molecule in N/m .
- (d) Determine the size of the weight that would stretch a spring with the above force constant value by 1 mm ?
- (e) Which wavenumber values do you expect for the D^{79}Br and the H^{81}Br molecules?
- (f) Determine the equilibrium wavenumber $\tilde{\nu}_e$ of H^{79}Br assuming that the molecule behaves like a Morse oscillator with an anharmonicity constant of $x_e = 0.01$.
- (g) Determine the fractional populations in thermal equilibrium in the first excited vibrational state of H^{79}Br at $T = 300 \text{ K}$ and at $T = 2000 \text{ K}$.

Notes: Do all calculations using the exact atomic masses of the different atoms. Search the literature or the internet and cite the source(s) you found. All required equations should be known from PC-2.

Abgabe: Di., 15.11.2016, 10:00 Uhr

Name:

Gruppe:

Zur Vorbereitung der nächsten Vorlesung:

Informieren Sie sich im Lehrbuch (z.B. Bernath oder Atkins - Molecular Quantum Mechanics) zur nächsten Vorlesung über die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für ein Zwei-Niveau-System bei einer Störung durch ein elektromagnetisches Strahlungsfeld, über die Bedeutung des Übergangsdipolmoments und – für die übernächste Vorlesung – über die Fouriertransformation!

Aufgabe 4: Strahlungsleistung eines Lasers

- (a) Ein He-Ne Laser strahlt bei $\lambda = 632.8 \text{ nm}$. Nehmen Sie an, der Laserstrahl habe eine Leistung von 1 mW und einen Durchmesser von 1 mm .
- (1) Berechnen Sie die Anzahl der pro Sekunde emittierten Photonen.
 - (2) Berechnen Sie die elektrische Feldstärke im Laserstrahl.
- (b) Ein leistungsstarker Femtosekundenlaser liefert bei derselben Wellenlänge eine Energie pro Puls von 10 mJ . Die Pulsdauer betrage 10 fs . Der Laserstrahl wird auf einen Durchmesser von $50 \mu\text{m}$ fokussiert.
- (1) Wie groß ist die elektrische Feldstärke im Brennpunkt? Vergleichen Sie den Wert mit der Feldstärke in einem Wasserstoff-Atom bei einem Abstand von 1 atomarer Einheit vom Atomkern.
 - (2) Wie groß ist bei dieser Feldstärke die Kraft, die auf ein Elektron ausgeübt wird? Vergleichen Sie diese mit der Coulomb-Kraft, die ein Proton auf ein Elektron im Abstand von 1 atomarer Einheit ausübt.

Aufgabe 5: Radiative lifetime and Einstein coefficients of an atom

The lifetime of the $\text{Na } 3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ transition at $5896 \text{ \AA}$ has been measured to be $\tau = 16.4 \text{ ns}$. What are the Einstein coefficients A_{21} , B_{21} and B_{12} for the transition, taking into account the respective degeneracy factors for the states?

Aufgabe 6: Rabi frequency and transition dipole moment

The $F = 3 - F = 2$ hyperfine component of the $\text{Na } 3^2P_{3/2} - 3^2S_{1/2}$ transition has a Rabi frequency of $4.15 \times 10^8 \text{ rad/s}$ at a laser intensity of 560 mW/cm^2 . Determine the transition moment in Debye.

Note: $1 \text{ Debye} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C m}$

Aufgabe 7: Solution of Time-Dependent Schrödinger Equation

The time-dependent Schrödinger equation for the two-level system leads to the following coupled first-order linear differential equations (DE's):

$$\dot{a}_1 = \frac{i\omega_R e^{+i\Delta t}}{2} a_2 \quad (7.1)$$

$$\dot{a}_2 = \frac{i\omega_R e^{-i\Delta t}}{2} a_1 \quad (7.2)$$

Solve these equations by the following steps:

- (a) Convert the two first-order DE's to a single second-order DE by differentiating the first equation and substituting the second and first equations into the result.
- (b) Find two particular solutions of the second-order DE by trying the ansatz

$$a_1(t) = e^{imt} \quad (7.3)$$

and solving the characteristic equation. Use the abbreviation

$$\Omega = \sqrt{\omega_R^2 + \Delta^2} \quad (7.4)$$

- (c) The general solution is given by combining the two particular solutions in the form

$$a_1(t) = A e^{im_1 t} + B e^{im_2 t} \quad (7.5)$$

Insert this expression into the original first-order DE above to find a corresponding expression for $a_2(t)$.

- (d) Determine A and B from the initial conditions that at $t = 0$, $a_1 = 1$ and $a_2 = 0$, and derive the solutions for a_1 and a_2 that were given in the lecture.
- (e) Verify the answers by inserting the results into the original DE's.

Abgabe: Di., 29.11.2016, 10:00 Uhr

Name:

Gruppe:

Spectroscopic line profiles

- (a) The spectroscopic line profile resulting from lifetime broadening is described by a Lorentzian,

$$g_L(\nu - \nu_0) = \frac{\gamma}{4\pi^2 (\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (7.1)$$

where γ is the decay constant (inverse of the lifetime) of the excited state. Determine the peak value and the halfwidth (fwhm = full width at half maximum) of $g_L(\nu - \nu_0)$. Compare your result to the linewidth that would be obtained from the Heisenberg uncertainty principle.

- (b) Doppler broadened spectroscopic line profiles are described by a Gaussian,

$$g_D(\nu - \nu_0) = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D/2} \right)^2 \right] \quad (7.2)$$

Verify that $\Delta\nu_D$ is the respective halfwidth (fwhm) of the Gaussian.

- (c) Plot a Lorentzian and a Gaussian line profile with halfwidths of 1 MHz (as for a typical rotational transition of a molecule). Use one diagram to be able to compare both curves and describe your observations.

Aufgabe 8: Dopplerverschiebung

Wie groß ist die Doppler-verschobene Wellenlänge einer roten Verkehrsampel (630 nm), auf die man mit 200 km/h zufährt? Bei welcher Geschwindigkeit würde die Ampel grün (520 nm) erscheinen (unter Vernachlässigung von relativistischen Effekten)?

Aufgabe 9: Doppler width

What are the Doppler linewidths at room temperature of

- the pure rotational transition of OCS at 12163 MHz,
- the vibrational transition of CO at 2140 cm^{-1} ,
- the Na ($3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$) line at 589.6 nm,
- the Lyman- α transition of the H atom?
- Compare your results to questions (a) - (d) to the natural linewidth of an excited electronic state of a molecule with a radiative lifetime of 10 ns.

Aufgabe 10: Übergangsdipolmoment von Azobenzol

Für die $n\pi^*$ -Bande von *cis*-Azobenzol bei $\lambda = 450\text{ nm}$ wird ein elektrisches Übergangsdipolmoment von $\mu = 1.2\text{ Debye}$ angegeben.

- (a) Berechnen Sie die Einsteinkoeffizienten B_{12} und A_{21} sowie die Strahlungslebensdauer τ_0 .
- (b) Vergleichen Sie den erhaltenen Wert für τ_0 mit normalen Werten der Strahlungslebensdauer für erlaubte Elektronenübergänge, die in der Größenordnung von $\tau'_0 = 10\text{ ns}$ liegen. Was schließen Sie daraus für den $n\pi^*$ -Übergang im Azobenzol?
- (c) Zeitaufgelöste Messungen der tatsächlichen Lebensdauer von trans-Azobenzol im angeregten $n\pi^*$ -Zustand ergaben allerdings einen Wert von lediglich $\tau = 100\text{ fs}$. Diskutieren Sie diesen Befund und erklären Sie ihn nach Möglichkeit.
- (d) Berechnen Sie
 - (1) die natürliche Linienbreite des Übergangs, die für die in Aufgabe (a) berechnete Strahlungslebensdauer τ_0 resultieren würde,
 - (2) die Doppler-Linienbreite des Übergangs in der Gasphase ($T = 298\text{ K}$),
 - (3) die Breite, die aus der tatsächlichen Lebensdauer von $\tau = 100\text{ fs}$ resultiert.

Was schließen Sie aus dem Vergleich der Werte?

Hinweis: $1\text{ Debye} = 3.33564 \times 10^{-30}\text{ C m}$

Abgabe: Di., 13.12.2016, 10:00 Uhr

Name:

Gruppe:

Eigenwerte und Eigenfunktionen der Hamiltonmatrix

Gegeben seien die Energiezustände

$$E_1^{(0)} = 0, E_2^{(0)} = +2, E_3^{(0)} = +2 \quad (10.1)$$

(dimensionslose Energieeinheiten).

- (a) Zwischen Zustand $|2\rangle$ und $|3\rangle$ wird ein Kopplungsterm von $W_{23} = 0.2$ eingeschaltet. Stellen Sie die Hamiltonmatrix auf (welche Form muss diese haben?) und geben Sie die Eigenwerte und Eigenfunktionen an. 2 P
- (b) Es wird *zusätzlich* eine Kopplung zwischen Zustand $|1\rangle$ und $|2\rangle$ von $W_{12} = 0.2$ eingeschaltet. Stellen Sie die diesem Problem entsprechende Hamiltonmatrix auf und berechnen Sie die zugehörigen Eigenwerte und Eigenfunktionen. 2 P

Hinweis: Falls Sie zur Lösung ein Computeralgebra-Programm verwenden, geben Sie bitte an welches Programm und welche Version Sie verwendet haben und verifizieren Sie Ihre Lösungen in nachvollziehbarer Weise durch Einsetzen.

Aufgabe 11: Perturbation Analysis of the Eigenvalues of the Morse Oscillator

The Morse potential

$$V(x) = D_e (1 - e^{-\beta x})^2 \quad (11.1)$$

with $x = r - r_e$ is a good approximation for the intermolecular potential function $V(x)$ of diatomic molecules with dissociation energy D_e , equilibrium distance r_e , and range parameter β .

- (a) Show by a power series expansion of Eq. 11.1 that the Hamilton operator for the Morse oscillator can be written in the form

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(3)} + \hat{H}^{(4)} + \dots \quad (11.2)$$

with

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}ax^2 \quad (11.3)$$

$$\hat{H}^{(3)} = \frac{1}{3!}bx^3 \quad (11.4)$$

$$\hat{H}^{(4)} = \frac{1}{4!}cx^4 \quad (11.5)$$

$$\vdots \quad (11.6)$$

and determine the parameters $a, b, c, \dots$ up to the quartic term in $V(x)$.

2 P

- (b) Set up the Hamiltonian matrix for the Morse oscillator beginning with the ground state ($v = 0$) and the first two excited vibrational states ($v = 1$ and 2) and determine the respective matrix elements up to $\hat{H}^{(4)}$. (In principle, the matrix is infinite, but it shall suffice here to consider only the upper left 3×3 block). 4 P
- (c) The H_2 molecule can be described by a Morse function with $D_e = 7.61 \times 10^{-19} \text{ J}$ and $\beta = 0.0193 \text{ pm}^{-1}$. The harmonic force constant is $k = 574.9 \text{ N m}^{-1}$. Determine the values (in units of cm^{-1}) of the matrix elements of the Hamiltonian matrix obtained in (b) and discuss the results in comparison to the harmonic oscillator results. 2 P
- (d) Determine the eigenvalues (in units of cm^{-1}) of the upper left 3×3 block of the Hamiltonian for the H_2 molecule using the above parameters. Explain why the first eigenvalue should be physically meaningful, the second eigenvalue should still be qualitatively correct, but the third eigenvalue is physically meaningless. 2 P
- (e) Determine the first eigenvector for the H_2 molecule. 2 P

Hints:

- (a) The SE for the anharmonic oscillator can be analytically solved using the Morse potential model or numerically solved using a power series expansion for the potential. This problem shows that both solutions are equivalent if one expands the Morse potential up to the quartic term. It also shows that the power series expansion of the potential is much more flexible, the Morse oscillator model thus has its limitations. The analytical solution

$$E_v = \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (11.7)$$

includes in fact only one anharmonicity term.

- (b) The required harmonic oscillator wavefunctions are (see, e.g., Atkins)

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} \exp \left(-\frac{\alpha x^2}{2} \right) \quad (11.8)$$

$$\psi_1(x) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi} \right)^{1/4} x \exp \left(-\frac{\alpha x^2}{2} \right) \quad (11.9)$$

$$\psi_2(x) = \left(\frac{\alpha}{4\pi} \right)^{1/4} (2\alpha x^2 - 1) \exp \left(-\frac{\alpha x^2}{2} \right) \quad (11.10)$$

with

$$\alpha = \left(\frac{\mu k}{\hbar^2} \right)^{1/2} = \frac{\mu\omega}{\hbar} \quad (11.11)$$

- (c) The solution requires the following integrals (with n integer):

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} (1 + (-1)^n) \alpha^{-(n+1)/2} \Gamma \left(\frac{n+1}{2} \right) \quad (11.12)$$

The integrals are tabulated below:

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8
I_n	$\pi^{1/2} \alpha^{-1/2}$	0	$\frac{1}{2} \pi^{1/2} \alpha^{-3/2}$	0	$\frac{3}{4} \pi^{1/2} \alpha^{-5/2}$	0	$\frac{15}{8} \pi^{1/2} \alpha^{-7/2}$	0	$\frac{105}{16} \pi^{1/2} \alpha^{-9/2}$

(11.13)

Look up the definition and meaning of the Gamma function $\Gamma(z)$.

Abgabe: Di., 10.01.2017, 10:00 Uhr

Name:

Gruppe:

Aufgabe 12: Intensität eines verbotenen Übergangs

Im Schwingungsspektrum eines Moleküls vom Typ $R=N-H$ wird die $N-H$ -Streckschwingung bei $\nu_1 = 3430 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Zusätzlich wird unerwartet eine Schwingungsbande bei $\nu_2 = 3370 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet, die auf eine Fermi-Resonanz zurückgeführt wird, da die Reste R keine anderen NH - oder NH_2 -Gruppen enthalten. Das Intensitätsverhältnis der beiden Übergänge beträgt $I_1/I_2 = 5$. Berechnen Sie das Kopplungsmatrixelement und die entstörten Energien nullter Ordnung der beiden Zustände.

Aufgabe 13: AB_3 -Molekül mit pyramidalen Struktur

Zeigen Sie, indem Sie die Hauptträgheitsmomente berechnen, dass ein pyramidales Molekül vom Typ AB_3 mit drei identischen Atomabständen r_{AB} und drei identischen ABA -Winkeln ($\neq 120^\circ$) tatsächlich ein symmetrischer Kreisel ist.

Aufgabe 14: Strukturbestimmung von HCN

Die niedrigsten Übergänge im Rotationsspektrum von HCN werden für $^1H^{12}C^{14}N$ bei 88 631 MHz und für $^2H^{12}C^{14}N$ bei 72 415 MHz beobachtet. Berechnen Sie die Bindungsabstände im HCN-Molekül unter der Annahme, dass diese durch die Isotopensubstitution nicht beeinflusst werden.

Aufgabe 15: Rotationskonstanten von HCF

Berechnen Sie die Rotationskonstanten des Singulett-Carbens HCF ($r_{CH} = 1.121 \text{ \AA}$, $r_{CF} = 1.297 \text{ \AA}$, $\angle(HCF) = 127.2^\circ$).