Lösung zur Klausur 21.2.2012

Aufgabe 1.)
a) Hundsche Regeln: maximaler Spin, dann maximales Bahnmoment. Die beiden Elektronen im 4s kann man vernachlässigen, da sie weder Spin- noch Bahmoment beitragen. Damit ist der Grundzustand ein Triplett (S=1), und hat L=3. Diese koppeln zum minimal möglichen J (weniger als halbvolle Schale), also J=2. Damit ist der Grundzustand

$$^3F_2$$

b) Der maximal mögliche Bahndrehimpuls ist L=4, er kommt nur als Singulett vor. Mit der Regel der alternierenden Mulitplizitäten hat man also $^1G, ^3F, ^1D, ^3P, ^1S$. Bei den Triplettzuständen ergeben sich jeweils drei unterschiedliche J-Werte; damit sind die möglichen Zustände:

$$^1G_4,\ ^3F_{2,3,4},\ ^1D_2,\ ^3P_{0,1,2},\ ^1S_0$$

c) Der Gesamtdrehimpuls J richtet sich im Magnetfeld aus; damit erhält man für jeden Zustand (2J+1) Zeeman-Niveaus.
Also z.B.

$$\begin{aligned} ^1G_4 &: 9 \\ ^3F_2 &: 5 \\ ^3F_4 &: 9 \\ ^1S_0 &: 1 \end{aligned}$$

Aufgabe 2.)
a) Für n=2 gibt es zwei dipolerlaubte Übergänge: $n = 1 \to n = 0$ mit Oszillatorstärke -1, und $n = 1 \to n = 2$. Die Bilanz der Oszillatorstärken ist hier:

$$\sum_i f_{1,i} = f_{1,0} + f_{1,2} = -1 + f_{1,2} = 1$$

also

$$f_{1,2} = 2$$

Entsprechend gilt für die Übergänge aus n=2:

$$\begin{aligned} \sum_i f_{2,i} &= f_{2,1} + f_{2,3} = -2 + f_{2,3} = 1 \\ f_{2,3} &= 3 \end{aligned}$$

Allgemein ist die Oszillatorstärke für den Übergang $n \to n+1$:

$$f_{n,n+1} = n+1$$

b) Die Energie eines Zustands mit Quantenzahlen (n_x,n_y,n_z) ist $\hbar\omega(3/2 + n_x + n_y + n_z)$. Damit sind die untersten Zustände (entartete Zustände in einer Zeile):

$$\begin{aligned}
&(0,0,0)\\
&(1,0,0),(0,1,0),(0,0,1)\\
&(2,0,0),(0,2,0),(0,0,2),(1,1,0),(1,0,1),(0,1,1)\\
&(1,1,1),(2,1,0),(2,0,1),(1,2,0),(0,2,1),(1,0,2),(0,1,2)
\end{aligned}$$

usw. Die acht Elektronen füllen vier Zustände auf, d.h. besetzt sind nur $(0,0,0),(1,0,0),(0,1,0),(0,0,1)$

c) Bei Bestrahlung mit in z-Richtung polarisiertem Licht sind nur Übergänge möglich, die die Wellenfunktion in z-Richtung ändern. Die Auswahlregel lautet also

$$\Delta n_z = \pm 1, \Delta n_x = 0, \Delta n_y = 0$$

Damit können die beiden Elektronen im (0,0,0) überhaupt keine Übergänge machen (denn (1,0,0) ist schon besetzt).

Es bleiben die Übergänge $(1,0,0) \to (2,0,0)$ (mit f=2, siehe a)), $(0,1,0) \to (1,1,0)$ (mit f=1), und $(0,0,1) \to (1,0,1)$ (mit f=1).

d) Die Summe der Oszillatorstärken ist (in jedem Zustand sind zwei Elektronen)

$$\sum f = 2*2 + 2*1 + 2*1 = 8$$

(dies entspricht der Thomas-Reiche-Kuhn-Summenregel: die Gesamtoszillatorstärke ist gleich der Zahl der Elektronen)

Aufgabe 3.)

a) Die Gesamtlänge des Kastens ist L=8*1.4 Å=11.2 Å. Die Zustände im Kasten haben die Wellenvektoren

$$k = n\frac{\pi}{L}\ , n = 1,2,3...$$

Es handelt sich dabei abwechselnd um Kosinus- und Sinusfunktionen. Bei acht Elektronen sind n=1,2,3,4 besetzt.

b) Im ersten angeregten Zustand befindet sich ein Elektron im niedrigsten unbesetzten Zustand, im n=5 (und ein Loch im n=4).
Die Anregunsenergie ist:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (5^2 - 4^2) = 2.68eV$$

c) Die Rabi-Frequenz ist gegeben durch

$$\Omega = \frac{|\mu| E_0}{\hbar}$$

wobei $\mu = e \langle n = 5 | \, x \, | n = 4 \rangle$ das Dipolmatrixelement ist. Zur Ausführung der Integrals müssen die Wellenfunktionen normiert sein. Für den Grundzustand gilt

$$\int_{-L/2}^{L/2} \cos(\frac{\pi}{L}x)^2 dx = \frac{L}{2}$$

damit ist die normierte Wellenfunktion

$$\varphi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos(\frac{\pi}{L}x)$$

Alle anderen Wellenfunktionen haben den gleichen Normierungsfaktor. Damit gilt

$$\begin{aligned}
e \langle n = 5 | \, x \, | n = 4 \rangle &= \frac{2e}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \cos(5\frac{\pi}{L}x) x \sin(4\frac{\pi}{L}x) dx \\
&= e \left(\frac{\cos(\frac{L}{2}(5\frac{\pi}{L} - 4\frac{\pi}{L})}{5\frac{\pi}{L} - 4\frac{\pi}{L}} - \frac{\cos(\frac{L}{2}(5\frac{\pi}{L} + 4\frac{\pi}{L})}{5\frac{\pi}{L} + 4\frac{\pi}{L}} \right) \\
&\quad - \frac{2e}{L} \left(\frac{\sin(\frac{L}{2}(5\frac{\pi}{L} - 4\frac{\pi}{L})}{(5\frac{\pi}{L} - 4\frac{\pi}{L})^2} - \frac{\sin(\frac{L}{2}(5\frac{\pi}{L} + 4\frac{\pi}{L})}{(5\frac{\pi}{L} + 4\frac{\pi}{L})^2} \right) \\
&= -\frac{2e}{L} \left(\frac{L^2}{\pi^2} - \frac{L^2}{81\pi^2} \right) = -eL\frac{160}{81\pi^2} = 3.59 * 10^{-29} Cm
\end{aligned}$$

Die Rabi-Frequenz ist damit:

$$\Omega = 3.4 * 10^{11} Hz$$

Aufgabe 4.)
a) Wie immer ergeben sich aus den insgesamt 6 p-Orbitalen (zwei pro Argonatom) 6 Molekülorbitale, mit steigender Energie $\sigma_g, 2 \times \pi_u, 2 \times \pi_g, \sigma_u$ (dies ist hier die richtige energetische Reihenfolge; für die folgenden Fragen ist es aber unbedeutend, ob man diese oder die sonst oft vorkommende Reihenfolge $2 \times \pi_u, \sigma_g, 2 \times \pi_g, \sigma_u$ annimmt).
b) Hiervon sind alle voll besetzt bis auf das oberste (σ_u), welches nur ein Elektron enthält. Dieses Orbital bestimmt dann auch die Symmetrie des Molekülzustands. Dieser ist

$$^2\Sigma_u$$

c) Erlaubt sind die Übergänge $u \to g$ und $g \to u$ sowie $\Delta\Sigma = 0, \pm 1$. Allerdings steht als Endzustand nur das σ_u-Orbital zur Verfügung. Damit sind nur zwei Einelektronen-Übergänge erlaubt:

$$\begin{aligned} \pi_g &\to \sigma_u \\ \sigma_g &\to \sigma_u \end{aligned}$$

Ausgedrückt durch Molekülzustände:

$$\begin{aligned} ^2\Sigma_u &\to {}^2\Pi_g \\ ^2\Sigma_u &\to {}^2\Sigma_g \end{aligned}$$

Aufgabe 5.)
a) Die gesamte freiwerdende Energie ist

$$E_{kin} = hv - IP = 6.39eV$$

Diese verteilt sich auf Proton und Elektron, wobei Impulserhaltung gilt:

$$\begin{aligned} \frac{m_e}{2}v_e^2 + \frac{m_i}{2}v_i^2 &= E_{kin} \\ m_e v_e &= -m_i v_i \end{aligned}$$

also

$$\begin{aligned} \frac{m_e}{2}v_e^2 &= \frac{m_i}{m_e + m_i}E_{kin} = \frac{1836}{1837}E_{kin} = 6.39eV \\ \frac{m_i}{2}v_i^2 &= \frac{m_e}{m_e + m_i}E_{kin} = \frac{1}{1837}E_{kin} = 3.5meV \end{aligned}$$

b) Die Impulse sind gleich groß, und betragen

$$p = m_e v_e = \sqrt{0.9995 * 2 m_e E_{kin}} = 1.36 * 10^{-24} kg\, m/s$$

Der Impuls des Photons ist

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{hv}{c} = 1.1 * 10^{-26} kg\, m/s$$

(nur einen Faktor 100 kleiner!)

c) Die ponderomotorische Energie ergibt sich aus der Bewegung im oszillierenden elektrischen Feld

$$x(t) = x_0 \cos(\omega t)$$

mit

$$x_0 = \frac{eE_0}{m_p \omega^2}$$

Die kinetische Energie ist dann

$$E(t) = \frac{m_p}{2} \left(\frac{eE_0}{m_p \omega^2} \right)^2 \omega^2 \cos^2(\omega t)$$

Zeitlich gemittelt:

$$\bar{E} = \frac{e^2 E_0^2}{4 m_p \omega^2} = 32.6\, meV$$

Diese ist also deutlich größer als die aufgrund des Rückstoßes (die Frequenz von Licht mit 800 nm ist $\omega = 2.36 * 10^{15}$ Hz)