

Aufgabe 9.1 Verdünntes Gas aus H_2^+ -Molekülen (Fakultativ)

Die klassische spezifische Wärme pro Molekül c_v des verdünnten H_2^+ -Gases ist $\frac{7}{2}k_B$. Experimentell beobachtet man, dass bei tiefen Temperaturen dieser Wert zuerst auf $\frac{5}{2}k_B$ sinkt und bei noch tieferen Temperaturen auf $\frac{3}{2}k_B$ fällt. Dieses Phänomen ist als ‘Einfrierung von Freiheitsgraden’ bekannt. Dieser Wert rührt von den Translationsfreiheitsgraden der Moleküle her, wie man z.B. aus dem Gleichverteilungssatz innerhalb einer klassischen Rechnung einsehen kann.

Die Zustandssumme in der Quantenstatistik ist durch

$$Z := \text{tr } e^{-\beta H}$$

definiert. Daraus erhält man den Erwartungswert der Energie $U = \langle H \rangle$ im thermischen Gleichgewicht als $U = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}$ und die spezifische Wärme $c_v := \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial U}{\partial \beta}$. Wir machen den Ansatz $c_v = 3/2k_B + c_v^{\text{rot}} + c_v^{\text{vib}}$, wobei die einzelnen Terme von den Translations-, Rotations-, resp. Vibrationsfreiheitsgraden kommen.

- i. Aufgabe 8.3 motiviert den folgenden Hamiltonoperator für die Vibrationen $H^{\text{vib}} = -\frac{\hbar^2}{2M_{\text{red}}} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2}M_{\text{red}}\omega^2 r^2$, mit M_{red} der reduzierten Masse der Kerne, und $\omega^2 = \epsilon''_+(R_0)$, mit R_0 der Stelle des Minimums von $\epsilon_+(R)$. Zeige, dass

$$c_v^{\text{vib}}(T) = k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}. \quad (1)$$

Betrachte die beiden Limites $T \searrow 0$ und $T \nearrow \infty$.

- ii. Für die Rotationen wählen wir $H^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 \vec{L}^2}{2\theta}$, mit $\theta = M_{\text{red}}R_0^2$. Zeige, dass

$$\lim_{T \searrow 0} c_v^{\text{rot}} = 12k_B \left(\frac{\hbar^2}{2k_B T \theta} \right)^2 e^{-\frac{\hbar^2}{2k_B T \theta}}, \quad (2)$$

$$\lim_{T \nearrow \infty} c_v^{\text{rot}} = k_B. \quad (3)$$

Im Falle $T \nearrow \infty$ approximiere die Zustandssumme durch ein Integral.

- iii. Erkläre das Verhalten von c_v , und schätze die ‘Einfrierungstemperaturen’, in Einheiten der Elektronenenergie $|E_{el}|$, für Rotationen und Vibrationen ab.

Aufgabe 9.2 Äquivalenz der Ritzschen und der Kramerschen Zeitevolution

Die Zeitevolution eines Wasserstoffatoms, das mit einem zeitabhängigen elektrischen Feld $\mathbf{E}(t)$ wechselwirkt, kann im Rahmen der Dipol-Näherung mit Hilfe des ‘Ritzschen Hamiltonoperators’

$$H_R(t) = -\frac{1}{2m} \Delta - \frac{e^2}{|\mathbf{x}|} - e\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{x} \quad (4)$$

beschrieben werden. Manchmal vereinfachen sich Berechnungen aber, wenn man anstelle von $H_R(t)$ den ‘Kramerschen Hamiltonoperator’

$$H_K(t) = -\frac{1}{2m} (\mathbf{p} - e\mathbf{A}(t))^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{x}|} \quad (5)$$

mit

$$\mathbf{A}(t) = \int_{-\infty}^t dt' \mathbf{E}(t') \quad (6)$$

(so dass $\dot{\mathbf{A}}(t) = -\mathbf{E}(t)$) verwendet. Wir wollen nun zeigen, dass die Ersetzung $H_R \leftrightarrow H_K$ immer erlaubt ist. In der QM1 haben wir gesehen, dass die Schrödinger-Gleichung eichinvariant ist. Demnach ist es ausreichend, die folgenden zwei Behauptungen zu verifizieren.

i. Sei

$$H(\phi_{\text{ext}}, \mathbf{A}_{\text{ext}}) = -\frac{1}{2m} (\mathbf{p} - e\mathbf{A}_{\text{ext}})^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{x}|} + e\phi_{\text{ext}}. \quad (7)$$

Zeige, dass $H_R = H(-\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{x}, \mathbf{0})$ und $H_K = H(0, \mathbf{A})$ durch die Eichtransformation generiert durch

$$\Lambda(\mathbf{x}, t) = \mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{x} \quad (8)$$

in einander übergeführt werden.

ii. Nutze die Trottersche Produktformel (9.8), um zu zeigen, dass

$$U_K(t, s) = e^{ie\Lambda(\mathbf{x}, t)} U_R(t, s) e^{-ie\Lambda(\mathbf{x}, s)}, \quad (9)$$

wobei $U_R(s, t)$ und $U_K(s, t)$ die Propagatoren assoziiert zu H_R resp. H_K sind.

Aufgabe 9.3 Wasserstoffatom im zeitabhängigen elektrischen Feld

Wir betrachten ein Wasserstoffatom, das zur Zeit $t = 0$ von einem linear polarisierten Laserpuls getroffen wird. Dies führt in der Dipol-Näherung auf den zeitabhängigen Störterm

$$V(t) = -e\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{x} \quad (10)$$

mit

$$\mathbf{E}(t) = E_0 e^{-\frac{t^2}{T^2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \cos(\omega t) \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Die Dynamik des gestörten Problems wird demnach durch den zeitabhängigen Hamiltonoperator

$$H(t) = H_0 + V(t) \quad (12)$$

beschrieben, wobei

$$H_0 = -\frac{1}{2m} \Delta - \frac{e^2}{|\mathbf{x}|} \quad (13)$$

der Hamiltonoperator des Wasserstoffatoms bezeichnet. Nehme an, das Atom befinde sich zur Zeit $s \rightarrow -\infty$ im gebundenen Zustand ψ_{nlm} . Die Wechselwirkung mit dem Laserpuls führt zu Übergängen von ψ_{nlm} nach $\psi_{n'l'm'}$ mit $(nlm) \neq (n'l'm')$. Die zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten $P_{fi}^{(2)}(t, s)$ können im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie berechnet werden.

- i. Bestimme ausgehend von Formel (9.39) im Skript die Auswahlregeln dieses Problems. Beschreibe in Worten, was für den Übergang von ψ_{200} nach ψ_{100} zu erwarten ist.
- ii. Berechne die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{fi}^{(2)}(+\infty, -\infty)$ für $\psi_i = \psi_{210}$ und $\psi_f = \psi_{100}$.
- iii. Nehme an, das Atom befinde sich zur Zeit $s \rightarrow -\infty$ im Grundzustand ψ_{100} und bestimme die Ionisierungswahrscheinlichkeit für $t \rightarrow +\infty$. Zur Vereinfachung dieses Problems dürfen die Streuzustände des Wasserstoffatoms durch die Streuzustände freier Elektronen (also ebene Wellen) approximiert werden. Des Weiteren ersetzen wir den Laserpuls durch eine ebene Welle ($T \rightarrow \infty$). Zu berechnen ist demnach (siehe (9.35))

$$P_{\text{Ion}}^{(2)}(+\infty, -\infty) = \int_0^\infty dE_f \int_{S^2} d\Omega(\mathbf{k}) \frac{mk(E_f)}{2\pi\hbar^2} P_{fi}^{(2)}(+\infty, -\infty). \quad (14)$$

Wiederum verwenden wir (9.39) zur expliziten Berechnung von $P_{fi}^{(2)}(+\infty, -\infty)$.