Allgemeine Hinweise: Die mit ☗ gekennzeichneten Aufgaben sind als Hausaufgabe zu bearbeiten und im OLAT Kurs hochzuladen.

☗ **Aufgabe 19.** *(6 Punkte)*

Ein harmonischer Oszillator hat die Energien

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \qquad \text{mit } n = 0, 1, 2, \dots \tag{1}$$

(a) Bestimmen Sie im Grenzfall unendlich vieler nicht entarteter Zustände die kanonische Zustandssumme Z, die innere Energie U, sowie die spezifische Wärme bei konstantem Volumen.

(b) Im Falle einer kleinen Anharmonizität ergibt sich ein zusätzlicher kleiner quadratischer Term im Ausdruck für die Energien

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2) - \gamma\hbar\omega\, n^2, \tag{2}$$

wobei γ ein kleiner Parameter ist. Berechnen Sie die Zustandssumme Z, wobei nur die in γ linearen Anteile berücksichtigt werden sollen. Bestimmen Sie hieraus die freie Energie F wiederum nur in linearer Näherung in γ. (*Hinweis:* $\sum_{n=0}^{\infty} n^2 \mathrm{e}^{-\alpha n} = \frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha n}$)

(c) Entwickeln Sie den Ausdruck für die freie Energie aus (b) für tiefe Temperaturen und berücksichtigen Sie nur Terme der Ordnung $\exp(-\hbar\omega/k_B T)$. Berechnen Sie in dieser Näherung die Entropie S und die spezifische Wärme C und vergleichen Sie diese mit den Ergebnissen aus Aufgabe (a).

☗ **Aufgabe 20.** *(6 Punkte)*
Die Moleküle eines zweiatomigen Gases besitzen die gequantelten Rotationsniveaus

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} r(r+1) \tag{3}$$

wobei $r = 0, 1, 2, \dots$. I ist dabei das (konstante) Trägheitsmoment des Moleküls und das Niveau E_r ist $(2r+1)$-fach entartet.

(a) Geben Sie einen Ausdruck für die kanonische Zustandssumme Z_{rot} der Rotationsbewegung an. *Hinweis:* Die Zustandssumme ist eine Spur über alle Zustände, d.h., der Entartungsgrad muss berücksichtigt werden.

(b) Leiten Sie daraus die rotatorische Wärmekapazität C_{rot} für sehr hohe und sehr niedrige Temperaturen ($T = (k_B\beta)^{-1}$) ab.

Aufgabe 21. *(6 Punkte)*
Zeigen Sie aus der Bedingung, dass die Entropie $S = -k_{\mathrm{B}}\mathrm{Tr}\{\rho \ln \rho\}$ maximal wird, dass unter den Nebenbedingungen $\mathrm{Tr}\{\rho\} = 1$ und $\mathrm{Tr}\{\rho\hat{H}\} = \bar{E}$ für ρ die kanonische Dichtematrix resultiert.
Hinweis: Es handelt sich hier um ein Variationsproblem mit Nebenbedingungen, das mittels Lagrange Multiplikatoren gelöst werden kann.