

[H5] Gleichgewichtszustand und maximale Entropie

(6 Punkte)

- (a) A und B seien komplexe Matrizen. Zeigen Sie, dass

$$\frac{\partial}{\partial A_{ij}} \operatorname{tr}(AB) = B_{ji}. \quad (1)$$

- (b) Sei ρ ein Dichteoperator mit $\det \rho \neq 0$. Man kann zeigen, dass (*dies zu zeigen ist nicht Teil der Aufgabe*)

$$\operatorname{tr} \left(\rho \frac{\partial \ln \rho}{\partial \rho_{ij}} \right) = \delta_{ij}. \quad (2)$$

Gesucht ist der Zustand ρ , welcher bei vorgegebener Energie $U = \operatorname{tr}(\rho H)$ die von-Neumann-Entropie $S(\rho) = -\operatorname{tr}(\rho \ln \rho)$ maximiert. Benutzen Sie die Methode der Variationsrechnung, mit Lagrange-Multiplikatoren für die Bedingungen $\operatorname{tr} \rho = 1$ und $\operatorname{tr}(\rho H) = U$. Zeigen Sie, dass die Entropie ein lokales Extremum im Quantenzustand

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\operatorname{tr} e^{-\beta H}} \quad (3)$$

hat, wobei $\beta \in \mathbb{R}$ einer der Lagrange-Multiplikatoren ist. Geben Sie die *implizite* Abhängigkeit von U an. Das heißt, schreiben Sie eine Gleichung, die β und U in Beziehung setzt, ohne die Gleichung nach β zu lösen.

- (c) Wenn sich ein System mit Hamiltonoperator H im thermischen Gleichgewicht mit einem ausreichend großen Reservoir bei Temperatur τ befindet, dann ist sein Zustand genau durch obige Dichtematrix (3) gegeben, mit

$$\beta = 1/\tau. \quad (4)$$

Die Zustandssumme ist darum $Z = \operatorname{tr} e^{-\beta H}$, und die freie Energie ist

$$F = -\tau \ln Z. \quad (5)$$

Zeigen Sie, dass

$$\frac{dF}{d\tau} = -S \quad (6)$$

gilt, wobei S die von-Neumann-Entropie des Zustands (3) ist.

Hinweis: Berechnen Sie beide Seiten unabhängig voneinander.

Bitte wenden

[H6] Rotierendes starres zweiatomiges Molekül**(6 Punkte)**

Moleküle können rotieren, und die Rotation trägt zur kinetischen Energie bei. Die Rotationsbewegung ist quantisiert, und die kinetischen Energie-Eigenwerte für ein zweiatomiges Molekül sind von der Form

$$\epsilon(j) = j(j+1)\epsilon_0, \quad (7)$$

wobei $j = 0, 1, 2, \dots$ und $\epsilon_0 = \hbar^2/(2I)$ mit dem Trägheitsmoment I . Die Multiplizitäten der Eigenwerte sind

$$g(j) = 2j + 1. \quad (8)$$

Wir ignorieren die Schwerpunktsbewegung sowie mögliche Vibrationen des Moleküls.

- (a) Geben Sie die Zustandssumme $Z(\tau)$ für ein einzelnes Molekül an.
- (b) Finden Sie eine Näherung für $Z(\tau)$ bei $\tau \gg \epsilon_0$, indem Sie die Summe in ein Integral überführen.
- (c) Finden Sie eine Näherung für $Z(\tau)$ bei $\tau \ll \epsilon_0$, indem Sie die Summe auf die ersten beiden Terme beschränken.
- (d) Finden Sie Ausdrücke für die Energie U und die Wärmekapazität C als Funktionen von τ für die beiden Fälle (b) und (c). Zeigen Sie, dass der Beitrag der Rotation zur Wärmekapazität eines zweiatomigen Moleküls für $\tau \gg \epsilon_0$ zu 1 tendiert.