Wiederholung:

- Letzte VL ⇒ "Ensemble in der Quantenstatistik" (Kap. III) → "Der Dichteoperator" (III.1)
- In der Quantenstatistik 2 Arten von Mittlung:

(a) Quantenmechanische Mittlung

$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$, da Orte und Impulse, etc. nicht genau festgelegt werden können

(b) Statistische Mittlung über das Ensemble:

$$\langle \hat{A} \rangle_{st.} = \sum_{k=1}^{Z} p_k \langle \Psi_k | \hat{A} | \Psi_k \rangle , \qquad ⊛$$

mit Z gleichartiger, entkoppelter Systeme in Zuständen $|\Psi_k\rangle$; $k = 1, \ldots, Z$ und die relative Häufigkeit dafür, dass das System im Zustand $|\Psi_k\rangle$ vorliegt:

$$p_k = \frac{Z_k}{Z}$$

⊛ mit $|\Psi_k\rangle = \sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha|\Psi_k\rangle$ umschreiben (Zerlegung nach VONS, $\langle\alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}$)

$$\langle \hat{A} \rangle_{st.} = Sp(\hat{\varrho} \cdot \hat{A}) \quad \text{mit}$$

$$\hat{\varrho} = \sum_{k=1}^{Z} p_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \quad \text{und } Sp(\cdots) = \sum_\alpha \langle\alpha|\cdots|\alpha\rangle$$

- Eigenschaften von $\hat{\varrho}$:

(i) $Sp(\hat{\varrho}) = 1$

(ii) $Sp(\hat{\varrho}^2) \leq Sp(\hat{\varrho}) = 1$

- Zeitentwicklung des Dichteoperators:

$$\hat{\varrho} = \hat{\varrho}(t) = \sum_k p_k |\Psi_k(t)\rangle\langle\Psi_k(t)|$$

↳ Gewichte zeitunabhängig

Es gilt:

$$i\hbar \partial_t |\Psi_k(t)\rangle = \hat{H} |\Psi_k\rangle \qquad \text{Schrödinger-Gl.}$$

$$\langle \Psi_k(t) | \hat{H}^+ = -i\hbar \partial_t \langle \Psi_k(t) |$$

Es folgt die <u>von-Neumann-Gl.</u>:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}\hat{\varrho}(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H},\hat{\varrho}]}$$

=> Im GG (d.h. $\partial_t \hat{\varrho} = 0$) vertauschen $\hat{H}$ und $\hat{\varrho}$

-> Beachte auch Analogie zur Klassischen Theorie

$$\frac{\partial}{\partial t}\varrho(\Gamma,t) - \{H,\varrho\}$$

<u>Nun zur heutigen VL:</u>

Beispiel -> Statistischer Operator im Kanonischen Ensemble

$$\hat{\varrho} = \frac{1}{Z}e^{-\beta\hat{H}} \quad \text{(Herleitung später!)}$$

Benutze Spektrum von $\hat{H}$:

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad , \quad \sum_n |n\rangle\langle n| = \mathbb{1} \quad , \quad \langle n|m\rangle = \delta_{nm}$$

$$\Rightarrow \hat{\varrho} = \mathbb{1}\,\hat{\varrho}\,\mathbb{1} = \frac{1}{Z}\sum_{nm}|n\rangle\langle n|\,e^{-\beta\hat{H}}\,|m\rangle\langle m|$$

Reihendarstellung von e-Fkt.:

$$e^{-\beta\hat{H}}|n\rangle = \sum_{p=0}^{\infty}\frac{(-\beta\hat{H})^p}{p!}|n\rangle = \left(1-\beta\hat{H}+\frac{1}{2}\beta^2\hat{H}^2 - \ldots\right)|n\rangle$$

$$= \left(1-\beta E_n + \frac{1}{2}\beta^2 E_n^2 - \ldots\right)|n\rangle = e^{-\beta E_n}|n\rangle$$

Damit:

$$\hat{\varrho} = \frac{1}{Z}\sum_{nm}|n\rangle\langle n|\underbrace{e^{-\beta E_n}}_{\text{Zahl}}|m\rangle\langle m|$$

$$= \frac{1}{Z}\sum_{nm} e^{-\beta E_n}|n\rangle\underbrace{\langle n|m\rangle}_{\delta_{nm}}\langle m|$$

$$= \frac{1}{Z}\sum_n e^{-\beta E_n}|n\rangle\langle n| = \sum_n p(E_n)|n\rangle\langle n|$$

mit $p(E_n) = \frac{1}{Z}e^{-\beta E_n}$ -> Gewicht des Zustands mit Energie E_n!

III. 2. Informationsentropie:

Bisher: Definition der Entropie über das mikrokanonische Ensemble $\Leftrightarrow$ Gleichgewichtsensemble

Ziel: Definition einer Entropie $\tilde{S}$ für eine beliebige Verteilung ρ bzw. Dichteoperator $\hat{\rho}$, der nicht notwendigerweise eine GG-Verteilung darstellt!

Ausgangspunkt:
Betrachte System mit Variable X (z.B. Energie), die M verschiedene, diskrete Werte annehmen kann, d.h.

$$X = X_i \quad \text{mit} \quad i = 1, \dots, M$$

Sei p_i die Wahrscheinlichkeit, dass $X = X_i$ mit $\sum_{i=1}^{M} p_i = 1$.

Frage: Was ist $\tilde{S}$?

Anforderungen an $\tilde{S}$:

(i) $\tilde{S} = 0$, falls "vollständige Information" vorliegt, d.h. falls $p_i = 1$ für ein bestimmtes i

(ii) $\tilde{S}$ wächst monoton mit "zunehmender Unsicherheit" (d.h., je mehr Zustände vorkommen).

(iii) $\tilde{S}$ ist additiv für unabhängige "Quellen der Unsicherheit" (z.B. 2 entkoppelte Subsysteme).

Shannon (1948):
Ein solches "Maß der Information" gegeben durch

$$\tilde{S} = -K \sum_{i=1}^{M} p_i \ln p_i \qquad (*)$$

Falls speziell $K = k_B$, dann heißt $\tilde{S}$ "Informationsentropie"!

Beachte:

- ⊛ erfüllt (i), da $\ln 1 = 0$.
- ⊛ konsistent zu (ii):
  - → z.B. reiner Zustand $M = 1$, $\tilde{S} = -k\, 1 \ln 1 = 0$
  - → Dagegen M Zustände mit $p_i = \frac{1}{M}$

$$\Rightarrow \tilde{S} = -k\, M \cdot \frac{1}{M} \ln \frac{1}{M} = k \ln M \xrightarrow{M \to \infty} \infty$$

- ⊛ auch konsistent mit (iii), denn z.B. für 2 entkoppelte Subsysteme, faktorisieren die Wahrscheinlichkeiten: Wahrscheinlichkeit, dass System 1 im Zustan i und System 2 im Zustand j:

$$p_{ij}^{12} = p_i^1 \, p_j^2$$

$$\Rightarrow \tilde{S} = -k \sum_{i=1}^{M} \sum_{j=1}^{M} p_{ij}^{12} \ln p_{ij}^{12} = -k \sum_{i=1}^{M} \sum_{j=1}^{M} p_i^1 p_j^2 \ln (p_i^1 p_j^2)$$

$$= -k \sum_{i=1}^{M} \sum_{j=1}^{M} p_i^1 p_j^2 \left(\ln p_i^1 + \ln p_j^2 \right)$$

$$= -k \left[\sum_{i=1}^{M} p_i^1 \ln p_i^1 \underbrace{\sum_{j=1}^{M} p_j^2}_{=1} + \sum_{j=1}^{M} p_j^2 \ln p_j^2 \underbrace{\sum_{i=1}^{M} p_i^1}_{=1} \right]$$

$$= \tilde{S}^1 + \tilde{S}^2 \quad !$$

Schreibe nun <u>$\tilde{S}$ mit Hilfe des Dichteoperators</u> um:

$$\hat{\rho} = \sum_{i=1}^{M} p_i |i\rangle\langle i| \quad \text{mit } |i\rangle : \text{Zustand zur Variable } x_i$$

Annahme: $\langle i | j \rangle = \delta_{ij}$

$$\Rightarrow \hat{\rho} |j\rangle = \sum_{i=1}^{M} p_i |i\rangle \underbrace{\langle i | j \rangle}_{\delta_{ij}} = p_j |j\rangle$$

und $\ln \hat{\rho} |i\rangle = \ln [\mathbb{1} + \underbrace{(\hat{\rho} - \mathbb{1})}_{\equiv \hat{a}}] |i\rangle$ → Reihenentwicklung

$$= \hat{a}\,|j\rangle - \frac{1}{2}\hat{a}^2\,|j\rangle + \cdots$$
$$= (p_j - 1)\,|j\rangle - \frac{1}{2}(p_j-1)^2\,|j\rangle + \cdots$$
$$= \ln[1 + (p_j - 1)]\,|j\rangle = \ln p_j\,|j\rangle$$

und $Sp(\hat{\varrho}) = \sum_{k=1}^{M}\sum_{i=1}^{M} p_i \underbrace{\langle k|i\rangle}_{\delta_{ki}}\underbrace{\langle i|k\rangle}_{\delta_{ik}} = \sum_{k=1}^{M} p_k = 1$

$$\overset{K=k_B}{\Rightarrow} \quad \tilde{S} = -k_B \sum_{i=1}^{M} p_i \ln p_i = -k_B \sum_{i=1}^{M} p_i \ln p_i \underbrace{\langle i|i\rangle}_{=1}$$
$$= -k_B \sum_{i=1}^{M} \underbrace{\langle i|p_i}_{\langle i|\hat{\varrho}}\,\underbrace{\ln p_i|i\rangle}_{\ln\hat{\varrho}\,|i\rangle}$$

$$\underline{\underline{\tilde{S}}} = -k_B \sum_{i=1}^{M} \langle i|\hat{\varrho}\ln\hat{\varrho}|i\rangle$$
$$= -k_B\, Sp(\hat{\varrho}\ln\hat{\varrho}) = \underline{\underline{-k_B\langle\ln\hat{\varrho}\rangle}}$$

<u>Behauptung:</u> Die Statistischen Operatoren des Gleichgewichts <u>maximieren</u> $\tilde{S}$ unter der Bedingung, dass

a) $Sp\,\hat{\varrho} \overset{!}{=} 1$

b) evtl. weitere Nebenbedingungen der Form $\langle\hat{F}\rangle = \text{const.}$ mit $\langle\hat{F}\rangle = Sp(\hat{\varrho}\hat{F})$.

„Maximum-Entropy-Principle" → Kann auch zur Konstruktion von Verteilungen $\{p_i\}$ verwendet werden.

→ Explizit anhand von 2 bekannten Verteilungen!

III. 3. Gleichgewichtsensembles:

a) Mikrokanonische Verteilung:

<u>Frage</u>: Wie sehen die ρ_i in einem System mit festem E, V, N aus?

D.h. nur Bedingung a)!

$$\underbrace{\delta}_{\text{Variation}} \left[\tilde{S} - \underbrace{\lambda}_{\text{Lagrange-Multiplikator}} (Sp\, \hat{\rho} - 1) \right] = 0$$

→ <u>Hier:</u> Variation bzgl. ρ_i, $i = 1, \ldots, \Omega$

mit $\tilde{S} = - k_B \sum_{i=1}^{\Omega} \rho_i \ln \rho_i$, $\quad Sp\, \hat{\rho} = \sum_{i=1}^{\Omega} \rho_i$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial \rho_k} \left[\sum_{i=1}^{\Omega} (- k_B \rho_i \ln \rho_i - \lambda \rho_i + \lambda) \right] \stackrel{!}{=} 0 \quad \forall\, k = 1, \ldots, \Omega$$

$$\Leftrightarrow \sum_{i=1}^{\Omega} \left(- k_B \underbrace{\frac{\partial \rho_i}{\partial \rho_k}} \ln \rho_i - k_B \rho_i \frac{1}{\rho_i} \underbrace{\frac{\partial \rho_i}{\partial \rho_k}} - \lambda \underbrace{\frac{\partial \rho_i}{\partial \rho_k}} \right) \stackrel{!}{=} 0$$

$$= \delta_{ik}$$

$$\Leftrightarrow \quad - k_B \ln \rho_k - k_B - \lambda = 0$$

$$\Rightarrow \quad \rho_k = \exp\left\{ -1 - \frac{\lambda}{k_B} \right\}$$

→ Keine k-Abhängigkeit

Festlegung von λ:

$$Sp\, \hat{\rho} = \sum_{i=1}^{\Omega} \rho_i = \Omega \exp\left\{ -1 - \frac{\lambda}{k_B} \right\} = 1$$

$$\Rightarrow \exp\left\{ -1 - \frac{\lambda}{k_B} \right\} \stackrel{!}{=} \frac{1}{\Omega}$$

$$\Rightarrow \boxed{\rho_i^{MK} = \frac{1}{\Omega}}$$

und $\tilde{S}^{MK} = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$

$$= -k_B \Omega \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) = \underline{\underline{k_B \ln \Omega = S^{eq}}}$$

(S^{eq} : equilibrium entropy, GG-Entropie)

Zeige, dass S^{eq} tatsächlich maximal:

$$\frac{\partial^2}{\partial p_j^2} \tilde{S} = \frac{\partial^2}{\partial p_j^2} \left[-k_B \sum_{i=1}^{\Omega} p_i \ln p_i \right]$$

$$= \frac{\partial}{\partial p_j} \left(-k_B \ln p_j - k_B \right) = -\frac{k_B}{p_j} < 0$$

$\boxtimes$