

## Wiederholung:

• Letzte VL  $\Rightarrow$  "Ensemble in der Quantenstatistik" (Kap. III)  $\rightarrow$  "Der Dichteoperator" (III.1)

• In der Quantenstatistik 2 Arten von Mittelung:

(a) Quantenmechanische Mittelung

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

(b) Statistische Mittelung über das Ensemble:

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

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

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

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

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

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

• Eigenschaften von  $\hat{\rho}$ :

(i)  $\text{Sp}(\hat{\rho}) = 1$

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

• Zeitentwicklung des Dichteoperators:

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

$\uparrow$  Kerne zeitunabhängig

Es gilt:

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

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

Es folgt die von-Neumann-Gl.:

$$\frac{d}{dt} \hat{S}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{S}]$$

⇒ Im GG (d.h.  $\partial_t \hat{S} = 0$ ) vertauschen  $\hat{H}$  und  $\hat{S}$   
→ Beachte auch Analogie zur klassischen Theorie

$$\frac{\partial}{\partial t} S(\Gamma, t) = \{H, S\}$$

Nun zur heutigen VL:

Beispiel → Statistischer Operator im kanonischen Ensemble

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

Benutze Spektrum von  $\hat{H}$ :

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

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

Reihendarstellung von e-Fkt.:

$$\begin{aligned} e^{-\beta \hat{H}} |n\rangle &= \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-\beta \hat{H})^p}{p!} |n\rangle = (1 - \beta \hat{H} + \frac{1}{2} \beta^2 \hat{H}^2 - \dots) |n\rangle \\ &= (1 - \beta E_n + \frac{1}{2} \beta^2 E_n^2 - \dots) |n\rangle = e^{-\beta E_n} |n\rangle \end{aligned}$$

Damit:

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

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

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

mit  $p(E_n) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \rightarrow$  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  $g$  bzw. Dichteoperator  $\hat{S}$ , 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.

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

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

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

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

## Beachte:

• ① erfüllt (i), da  $\ln 1 = 0$ .

• ② konsistent zu (ii):

→ z.B. reiner Zustand  $M=1$ ,  $\tilde{S} = -k \ln 1 = 0$

→ Dagegen  $M$  Zustände mit  $p_i = \frac{1}{M}$

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

• ③ auch konsistent mit (iii), denn z.B. für 2 entkoppelte Subsysteme, faktorisieren die Wahrscheinlichkeiten: Wahrscheinlichkeit, dass System 1 im Zustand  $i$  und System 2 im Zustand  $j$ :

$$\begin{aligned} p_{ij}^{12} &= p_i^1 p_j^2 \\ \Rightarrow \tilde{S} &= -k \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M p_{ij}^{12} \ln p_{ij}^{12} = -k \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M p_i^1 p_j^2 \ln(p_i^1 p_j^2) \\ &= -k \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M p_i^1 p_j^2 (\ln p_i^1 + \ln p_j^2) \\ &= -k \left[ \underbrace{\sum_{i=1}^M p_i^1 \ln p_i^1}_{=1} \sum_{j=1}^M p_j^2 + \sum_{i=1}^M p_i^1 \underbrace{\ln p_j^2 \sum_{j=1}^M p_j^2}_{=1} \right] \\ &= \tilde{S}^1 + \tilde{S}^2 ! \end{aligned}$$

Schreibe nun  $\hat{S}$  mit Hilfe des Dichteoperators an:

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

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

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

und  $\ln \hat{S} |i\rangle = \ln \left[ \mathbb{1} + \underbrace{(\hat{S} - \mathbb{1})}_{\hat{Q}} \right] |i\rangle \rightarrow \text{Reihenentwicklung}$

$$= \hat{a} |j\rangle - \frac{1}{2} \hat{a}^2 |j\rangle + \dots$$

$$= (p_i - 1) |j\rangle - \frac{1}{2} (p_i - 1)^2 |j\rangle + \dots$$

$$= \ln [1 + (p_i - 1)] |j\rangle = \ln p_i |j\rangle$$

$$\text{und } S_p(\hat{\rho}) = \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^M p_i \frac{\langle k | i \rangle \langle i | k \rangle}{S_{ki}} = \sum_{k=1}^M p_k = 1$$

$$\begin{aligned} \stackrel{K=K_B}{\Rightarrow} \tilde{S} &= -K_B \sum_{i=1}^M p_i \ln p_i = -K_B \sum_{i=1}^M p_i \ln p_i \frac{\langle i | i \rangle}{=1} \\ &= -K_B \sum_{i=1}^M \frac{\langle i | p_i \ln p_i | i \rangle}{\langle i | \hat{\rho} | i \rangle \ln \hat{\rho} | i \rangle} \end{aligned}$$

$$\tilde{S} = -K_B \sum_{i=1}^M \langle i | \hat{\rho} \ln \hat{\rho} | i \rangle$$

$$= -K_B S_p(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = \underline{\underline{-K_B \langle \ln \hat{\rho} \rangle}}$$

Behauptung: Die statistischen Operatoren des Gleichgewichts maximieren  $\tilde{S}$  unter der Bedingung, dass

a)  $S_p \hat{\rho} = 1$

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

„Maximum-Entropy-Principle“  $\Rightarrow$  kann auch zur Konstruktion von Verteilungen  $\rho_{p;\xi}$  verwendet werden.

$\rightarrow$  Explizit anhand von 2 bekannten Verteilungen!

### III. 8. Gleichgewichtsensembles:

#### a) Mikrokanonische Verteilung:

Frage: Wie sehen die  $p_i$  in einem System mit festem  $E, V, N$  aus?

D.h. nur Bedingung a)!

$$\delta \left[ \tilde{S} - \lambda (S_p \hat{S} - 1) \right] = 0 \quad \rightarrow \text{Hier: Variation bezgl. } p_i, i=1, \dots, \Omega$$

↑                      ↑  
Variation            Lagrange-Multiplikator

mit  $\tilde{S} = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega} p_i \ln p_i$ ,  $S_p \hat{S} = \sum_{i=1}^{\Omega} p_i$

$$\rightarrow \frac{\partial}{\partial p_k} \left[ \sum_{i=1}^{\Omega} (-k_B p_i \ln p_i - \lambda p_i + \lambda) \right] \stackrel{!}{=} 0 \quad \forall k=1, \dots, \Omega$$

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

=  $\delta_{ik}$

$$\Leftrightarrow -k_B \ln p_k - k_B - \lambda = 0$$

$$\Rightarrow p_k = \exp \left\{ -1 - \frac{\lambda}{k_B} \right\} \rightarrow \text{Keine } k\text{-Abhängigkeit}$$

Festlegung von  $\lambda$ :

$$S_p \hat{S} = \sum_{i=1}^{\Omega} p_i = \Omega \exp \left\{ -1 - \frac{\lambda}{k_B} \right\} = 1$$

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

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

$$\text{und } \tilde{S}^{MK} = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \\ = -k_B \Omega \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) = \underline{\underline{k_B \ln \Omega = S^{eq}}}$$

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

Zeige, dass  $S^{eq}$  tatsächlich maximal:

$$\frac{\partial^2}{\partial p_i^2} \tilde{S} = \frac{\partial^2}{\partial p_i^2} \left[ -k_B \sum_{i=1}^{\Omega} p_i \ln p_i \right] \\ = \frac{\partial}{\partial p_i} \left( -k_B \ln p_i - k_B \right) = -\frac{k_B}{p_i} < 0$$

□