III. Ensemble in der Quantenstatistik

III.1. Der Dichteoperator

Mikrozustand eines Systems:

$$|\psi\rangle = |\psi(q_1, \ldots, q_f)\rangle \qquad \text{Vektor im Hilbertraum}$$

z.B. Orts- und Spinvariablen

Problem: Für makroskopisches System ist $|\psi\rangle$ i.a. nicht bekannt!

⇒ Gehe analog zur klassischen Beschreibung vor:

Betrachte statt eines Systems eine Vielzahl (Z) gleichartiger entkoppelter Systeme in Zuständen $|\psi_k\rangle$, $k = 1, \ldots, Z$

Annahme: $\langle \psi_k | \psi_k \rangle = 1$

(aber nicht notwendigerweise $\langle \psi_k | \psi_l \rangle = \delta_{kl}$!)

Relative Häufigkeit dafür, daß das System im Zustand $|\psi_k\rangle$ vorliegt

$$p_k = \frac{Z_k}{Z} \qquad \text{mit } Z_k\text{: Zahl der Systeme im Zustand } |\psi_k\rangle$$

es gilt:

$$0 \le p_k \le 1$$

$$\sum_{k=1}^{Z} p_k = \frac{1}{Z} \sum_{k=1}^{Z} Z_k = 1$$

⇒ Ensemble – Mittelwert einer Größe A (dargestellt durch Operator $\hat{A}$)

$$\langle A \rangle = \sum_{k=1}^{Z} p_k \langle \psi_k | \hat{A} | \psi_k \rangle \quad \circledast$$

es gibt in der Quantenstatistik also 2 Arten von Mittelungen:

a) quantenmechanische Mittelung $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$, da Orte, Impulse etc. nicht genau festgelegt werden können

→ Beachte: Diese Mittelung hat man auch schon für 1 Teilchen!

b) statistische Mittelung über das Ensemble ($\circledast$)

Schreibe nun $\circledast$ noch um:

$$|\psi_k\rangle = \underbrace{\sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha|}_{\hat{1}} \psi_k \rangle$$

Zerlegung nach VONS
($\langle \alpha | \beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$)

$$\Rightarrow \langle A \rangle = \sum_{k=1}^{Z} p_k \sum_\alpha \langle \psi_k | \alpha \rangle \langle \alpha | \hat{A} | \psi_k \rangle$$

$$= \sum_{k=1}^{Z} p_k \sum_\alpha \langle \alpha | \hat{A} | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \alpha \rangle = \sum_\alpha \langle \alpha | \hat{A} \sum_{k=1}^{Z} p_k |\psi_k\rangle\langle \psi_k | \alpha \rangle$$

definiere: $$\hat{\varrho} = \sum_{k=1}^{Z} p_k |\psi_k\rangle\langle\psi_k|$$

„Statistischer Operator" oder „Dichteoperator" → analog zur Phasenraumdichte $\rho(\Gamma)$ in der klassischen Physik!

$$\Rightarrow \langle A \rangle = \sum_\alpha \langle \alpha | \hat{A}\hat{\rho} | \alpha \rangle$$ Summe über Diagonalelemente

$$= \mathrm{Sp}(\hat{A}\hat{\rho}) = \mathrm{Sp}(\hat{\rho}\hat{A})$$

(NB: Spur ist unabhängig von der Basis!)

<u>Eigenschaften von $\hat{\rho}$</u>

• $$\mathrm{Sp}\,\hat{\rho} = \sum_\alpha \langle \alpha | \hat{\rho} | \alpha \rangle = \sum_{k=1}^{Z} p_k \sum_\alpha \langle \alpha | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \alpha \rangle$$

$$= \sum_{k=1}^{Z} p_k \sum_\alpha \langle \psi_k | \alpha \rangle \langle \alpha | \psi_k \rangle = \sum_{k=1}^{Z} p_k \underbrace{\langle \psi_k | \psi_k \rangle}_{1}$$

$$= 1$$

(entspricht der Forderung $\int d\Gamma\, \rho(\Gamma)$ in der klassischen Theorie!)

• $$\hat{\rho}^2 = \sum_{k=1}^{Z} \sum_{l=1}^{Z} p_k p_l \, |\psi_k\rangle \langle \psi_k | \psi_l \rangle \langle \psi_l | \neq \hat{\rho}$$

im allgemeinen!

damit folgt auch (hier ohne Beweis)

$$\mathrm{Sp}\,\hat{\rho}^2 < \mathrm{Sp}\,\hat{\rho} = 1$$

Annahme: <u>reine Zustände</u>

$\Leftrightarrow$ alle p_k sind Null bis auf eines

$$p_k = \delta_{k,l}$$

$$\Rightarrow \hat{\rho}_{rein} = \sum_{k=1}^{Z} \delta_{k,l} |\psi_k\rangle\langle\psi_k| = |\psi_l\rangle\langle\psi_l|$$

Projektionsoperator!

und $\hat{\rho}^2_{rein} = \hat{\rho}_{rein} \quad \Rightarrow \quad \hat{Sp}\,\hat{\rho}^2_{rein} = \hat{Sp}\,\hat{\rho}_{rein}$!

- <u>Zeitentwicklung</u> des Dichteoperators

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}(t) = \sum_{k=1}^{Z} p_k |\psi_k(t)\rangle\langle\psi_k(t)|$$

↑ Gewichte sind zeitlich konstant!

es gilt: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_k(t)\rangle = \hat{H} |\psi_k(t)\rangle$ Schrödingergleichung

$$(\rightarrow \langle\psi_k(t)|\hat{H} = -i\hbar\tfrac{\partial}{\partial t}\langle\psi_k(t)|)$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t) = i\hbar \sum_{k=1}^{Z} p_k \Big(|\tfrac{\partial}{\partial t}\psi_k(t)\rangle\langle\psi_k(t)| + |\psi_k(t)\rangle\langle\tfrac{\partial}{\partial t}\psi_k(t)| \Big)$$ Produktregel

$$= \sum_{k=1}^{Z} p_k \Big(\hat{H} |\psi_k(t)\rangle\langle\psi_k(t)| - |\psi_k(t)\rangle\langle\psi_k(t)|\hat{H} \Big)$$

~~konstant~~

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t) = \hat{H}\sum_{k=1}^{M} p_k |\psi_k(t)\rangle\langle\psi_k(t)|$$

$$- \sum_k p_k |\psi_k(t)\rangle\langle\psi_k(t)| \hat{H}$$

$$= \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$$

Kommutator

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

Von-Neumann Gleichung

Im Gleichgewicht (d.h. für $\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = 0$) vertauschen also Hamiltonoperator und Dichteoperator!

(d.h. auch, daß $\hat{H}$ und $\hat{\rho}$ dann dieselben Eigenvektoren haben!)

beachte auch die Analogie zur klassischen Theorie:

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

$\rightarrow$

Beispiel

Statistische Operator des kanonischen Ensembles.

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}$$ (Herleitung siehe später!)

benutze das Spektrum von $\hat{H}$:

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

$$\Rightarrow \hat{\rho} = \hat{1} \hat{\rho} \hat{1}$$
$$= \frac{1}{Z} \sum_{nm} |n\rangle\langle n| e^{-\beta \hat{H}} |m\rangle\langle m|$$
$$\overset{*}{=} \frac{1}{Z} \sum_{nm} |n\rangle\langle n| \underbrace{e^{-\beta E_m}}_{\text{Zahl!}} |m\rangle\langle m|$$

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

mit $p(E_n) = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}$

Gewicht des Zustands mit Energie E_n!

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

III.2. Informationsentropie

<u>bisher</u>: Definition der Entropie über das mikrokanonische Ensemble $\leftrightarrow$ Gleichgewichtsverteilung!

$$S = k_B \ln \Omega(E, V, N)$$

Entropie im Gleichgewicht

<u>Ziel nun</u>: Definition einer Entropie $\tilde{S}$ für eine <u>beliebige</u> Verteilung ρ bzw. Dichteoperator $\hat{\rho}$, der nicht notwendigerweise eine Gleichgewichtsverteilung darstellt!

verwende hier die <u>quantenstatistische</u> Beschreibungsebene (man kann es aber auch klassisch machen!)

<u>Ausgangspunkt</u>

Betrachte System mit Variable x (z.B. Energie), die M verschiedene diskrete Werte annehmen kann

d.h. $x = x_i$ mit $i = 1, \ldots, M$

sei p_i Wahrsch., daß $x = x_i$ mit $\sum_{i=1}^{M} p_i = 1$

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

$\longrightarrow$

Anforderungen an die Größe $\hat{S}$.

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

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

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

Shannon (1948)

Ein solches „Maß der Information" ist gegeben durch

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

falls speziell $k = k_B$, dann heißt $\hat{S}$ „Informationsentropie"

Boltzmann Konstante

Beachte:

- $(*)$ erfüllt i), da $\ln 1 = 0$
- $(*)$ ist konsistent mit ii):
  - z.B. reiner Zustand $M = 1$, $\hat{S} = -k\, 1 \ln 1 = 0$
  - dagegen M Zustände mit $p_i = \frac{1}{M} \Rightarrow \hat{S} = -k\, M \cdot \frac{1}{M} \ln \frac{1}{M} = k \ln M$

- ⊛ auch konsistent mit (ii), denn z.B. für 2 entkoppelte Subsysteme faktorisieren die Wahrscheinlichkeiten

Wahrsch. daß System 1 in Zustand i und System 2 in Zustand j $\quad p_{ij}^{12} = p_i^1 p_j^2 \quad \Rightarrow \hat{S} = -k\sum_{i=1}^{M_1}\sum_{j=1}^{M_2} p_{ij}^{12} \ln p_{ij}^{12} = -k\sum_i\sum_j p_i^1 p_j^2 \ln p_i^1 p_j^2$

$$= -k\sum_i p_i^1 \ln p_i^1 \underbrace{\sum_j p_j^2}_{1} - k\sum_j p_j^2 \ln p_j^2 \underbrace{\sum_i p_i^1}_{1}$$

Logarithmus in $\hat{S}$ macht daraus Summe! $\quad = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$!

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

$$\hat{\rho} = \sum_{i=1}^{M} p_i |i\rangle\langle i|$$

mit $|i\rangle$: Zustand, der zur Variable (z.B. Energie) x_i gehört

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 $\ln\hat{\rho}|j\rangle = \ln(\hat{1} + \underbrace{(\hat{\rho}-\hat{1})}_{\hat{a}})|j\rangle$ $\quad$ Reihenentwicklung

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

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

$$= \ln(1 + (p_j - 1))|j\rangle = \ln p_j |j\rangle$$

und $\mathrm{Sp}\,\hat{\rho} = \sum_{k=1}^{M}\sum_{i=1}^{M} p_i \underbrace{\langle k|i\rangle}_{\delta_{ik}}\underbrace{\langle i|k\rangle}_{\delta_{ik}} = \sum_{k=1}^{M} p_k = 1$

setze $k = k_B$

$$\Rightarrow \hat{S} = -k_B \sum_{i=1}^{M} p_i \ln p_i = -k_B \sum_{i=1}^{M} p_i \ln p_i \underbrace{\langle i|i\rangle}_{1}$$

$$= -k_B \sum_{i=1}^{M} \underbrace{\langle i|p_i}_{\langle i|\hat{\rho}} \underbrace{\ln p_i |i\rangle}_{\ln\hat{\rho}|i\rangle}$$

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

$$= -k_B \,\mathrm{Sp}\,\hat{\rho}\ln\hat{\rho} = -k_B \langle \ln\hat{\rho}\rangle$$

Behauptung

Die statistischen Operatoren des Gleichgewichts maximieren $\hat{S}$ unter der Bedingung, daß

a) $\mathrm{Sp}\,\hat{\rho} \stackrel{!}{=} 1$

b) evtl. weiteren Nebenbedingungen der Form

$$\langle F\rangle \stackrel{!}{=} \text{const} \quad \text{mit} \quad \langle F\rangle = \mathrm{Sp}\,\hat{\rho}\hat{F}$$

„maximum entropy principle" → kann auch zur Konstruktion von Verteilungen $\{p_i\}$ verwendet werden!

Wir zeigen das jetzt explizit am Beispiel zweier bekannten Verteilungen!

III.3. Gleichgewichtsensembles
a) Mikrokanonische Verteilung

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

d.h. keine Nebenbedingungen außer $Sp\hat{\varrho} = 1$

$$\delta(\hat{S} - \lambda(Sp\,\hat{\varrho} - 1)) = 0$$

$\uparrow$ Variation $\quad$ $\uparrow$ Lagrange-Multiplikator

hier: Variation bzgl. der p_i, $i = 1, \ldots, \Omega$
diskrete Variablen!

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

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

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

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

$$\Rightarrow p_k = e^{-1-\lambda/k_B}$$

Die p_k's sind also unabhängig vom Index k!

Festlegung von λ:

$$Sp\,\hat{\varrho} = \sum_{i=1}^{\Omega} p_i = \Omega\, e^{-1-\lambda/k_B} \stackrel{!}{=} 1 \Rightarrow e^{-1-\frac{\lambda}{k_B}} \stackrel{!}{=} \frac{1}{\Omega}$$

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

Gewichte in der mikrokanonischen Verteilung — konsistent mit klassischem Ergebnis

und
$$\tilde{S}_{MK} = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$
$$= -k_B \Omega \frac{1}{\Omega} \ln \Omega^{-1} = k_B \ln \Omega = S^{eq}$$

Zeige, daß die gefundene Verteilung tatsächlich ein Maximum ist:

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

Einsetzen der Gleichgewichts-Verteilung

$$= -k_B \Omega < 0$$

✓✓

b) Kanonische Verteilung.

Maximiere $\hat{S}$ unter den Nebenbedingung, daß

i) $Sp\,\hat{\rho} = 1 \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{\Omega} p_i = 1$

ii) $T = const \Leftrightarrow \langle E \rangle = const$

mit $\langle E \rangle = Sp\,\hat{\rho}\hat{H}$
$= \sum_{i=1}^{\Omega} p_i E_i$

verwende $\hat{H}|i\rangle = E_i|i\rangle$ und $[\hat{\rho},\hat{H}] = 0$

$$\Rightarrow \delta\left(\hat{S} - \lambda_1(Sp\,\hat{\rho} - 1) - \lambda_2(Sp\,\hat{\rho}\hat{H} - \langle E \rangle)\right) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial p_k}\left(\sum_{i=1}^{\Omega}(-k_B p_i \ln p_i - \lambda_1 p_i + \lambda_1 - \lambda_2 p_i E_i + \lambda_2 \langle E \rangle\right) \overset{!}{=} 0$$

$$\forall\, k = 1, \dots, \Omega$$

$$\Rightarrow -k_B \ln p_k - k_B - \lambda_1 - \lambda_2 E_k \overset{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow p_k = e^{-1 - k_B^{-1}\lambda_1 - k_B^{-1}\lambda_2 E_k}$$

Gewichte hängen von E_k ab!

Bestimmung der Lagrange-Parameter

$$\mathrm{Sp}\,\hat{\varrho} = \sum_{i=1}^{\Omega} p_i \overset{!}{=} 1$$

$$\Leftrightarrow \sum_{i=1}^{\Omega} e^{-1-k_B^{-1}\lambda_1 - k_B^{-1}\lambda_2 E_i} = 1$$

definiere: $Z_K = \sum_{i=1}^{\Omega} e^{-k_B^{-1}\lambda_2 E_i}$

einsetzen $\Rightarrow$ $Z_K \cdot e^{-1-k_B^{-1}\lambda_1} \overset{!}{=} 1$

$$\Rightarrow e^{-1-k_B^{-1}\lambda_1} = \frac{1}{Z_K}$$

$$\Rightarrow p_i = \frac{1}{Z_K} e^{-\lambda_2/k_B\, E_i}$$

definiere noch: $\lambda_2 = \frac{1}{T}$ $\Rightarrow$ $\boxed{p_i = \frac{1}{Z_K} e^{-\beta E_i}}$

vertrautes Resultat !

Zugehörige Entropie:

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i = -k_B \sum_i p_i (-\beta E_i - \ln Z_K)$$

$$= \frac{1}{T} \underbrace{\sum_i p_i E_i}_{\langle E \rangle} + k_B \ln Z_K \underbrace{\sum_i p_i}_{1} = \frac{\langle E \rangle}{T} - \frac{F}{T}$$

mit $F = -k_B T \ln Z_K$

III.4. Entropy in an isolated system

To show: The entropy of an isolated system is maximal in equilibrium

(note: We have used this statement several times, but have not justified it so far!)

consider two statistical operators $\hat{\rho}$ and $\hat{\rho}'$ where

$\hat{\rho}$: statistical operator in equilibrium

$\hat{\rho}'$: " " in some non-equilibrium state

assumptions: $\overset{\text{Trace}}{\downarrow}$
$$Sp\,\hat{\rho} = Sp\,\hat{\rho}' = 1$$

$$\hat{\rho}|n\rangle = p_n|n\rangle \quad ; \quad \hat{\rho}'|n'\rangle = p_{n'}|n'\rangle$$

$$\hat{\rho} = \sum_n p_n |n\rangle\langle n| \quad , \quad \hat{\rho}' = \sum_n p_n' |n'\rangle\langle n'|$$

and $\rho, \hat{\rho}$ hermite operators

define the function
$$\mathcal{H} = Sp\left(\hat{\rho}'\ln\hat{\rho} - \hat{\rho}'\ln\rho'\right)$$

goal: Estimate an upper limit for $\mathcal{H}$!

$\rightarrow$

$$\mathcal{H} = \mathrm{Sp}\, \hat{\rho}' \ln \hat{\rho} - \mathrm{Sp}\, \hat{\rho}' \ln \rho'$$

$$= \sum_n \left(\langle n'|\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}|n'\rangle - \langle n'|\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}'|n'\rangle \right)$$

$$= \sum_n p_{n'} \langle n'|\ln \hat{\rho}|n'\rangle - p_{n'} \ln p_{n'} \langle n'|n'\rangle$$

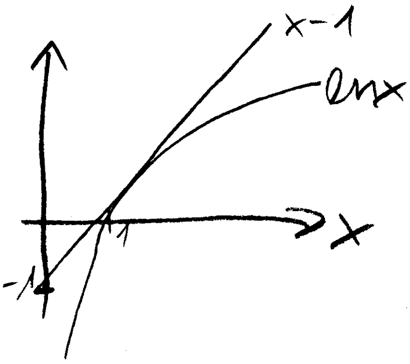
$$= \sum_{n,m} p_{n'} \left(\langle n'|\ln \hat{\rho}|m\rangle\langle m|n'\rangle - \ln p_{n'} \langle n'|m\rangle\langle m|n'\rangle \right)$$

$$= \sum_{n,m} p_{n'} \left(\ln p_m \, |\langle n'|m\rangle|^2 - \ln p_{n'} \, |\langle n'|m\rangle|^2 \right)$$

$$= \sum_{n,m} p_{n'} \ln \frac{p_m}{p_{n'}} \, |\langle n'|m\rangle|^2$$

one has:

$$\ln x \le x - 1 \quad \text{for } x > 0$$



application:

$$\underbrace{\frac{p_m}{p_{n'}}}_{\text{ratio of probabilities}} > 0 \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{p_m}{p_{n'}} \le \frac{p_m}{p_{n'}} - 1$$

$$\Rightarrow \mathcal{H} \le \sum_{n,m} p_{n'} \left(\frac{p_m}{p_{n'}} - 1 \right) |\langle n'|m\rangle|^2$$

$$= \sum_{n,m} p_m \left(\langle n'|m\rangle\langle m|n'\rangle - p_{n'} \langle n'|m\rangle\langle m|n'\rangle \right)$$

$\rightarrow$

$$\mathcal{H} \leq \sum_n \langle n' | \overbrace{\sum_m p_m |m\rangle\langle m|}^{\hat{\rho}} n'\rangle$$

$$- \sum_m \langle m | \underbrace{\sum_n p_n' |n'\rangle\langle n'|}_{\hat{\rho}} m\rangle$$

$$= Sp\,\hat{\rho} - Sp\,\hat{\rho} = 1 - 1$$

note: Trace is independent of the basis!

$$= 0$$

This holds for arbitrary non-equilibrium states characterized by an operator $\hat{\rho}'$!

now apply this to the entropy:

$$S = -k_B\, Sp\,\hat{\rho} \ln \hat{\rho}$$

$$S' = -k_B\, Sp\,\hat{\rho}' \ln \rho'$$

entropy of a non-equilibrium state

$$\Rightarrow \mathcal{H} = Sp(\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}) - Sp(\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}')$$

$$= Sp(\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}) + k_B^{-1} S' \qquad (*)$$

note:

$$Sp(\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}) = \sum_n \langle n | \hat{\rho}' \ln \hat{\rho} | n \rangle$$

$$= \sum_n \ln p_n \langle n | \hat{\rho}' | n \rangle$$

$\uparrow$ probabilities in the <u>equilibrium</u> distribution!

now consider the microcanonical ensemble (isolated system)

$$p_n = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E,N)}, & \text{within the energy shell} \\ 0 & \text{else} \end{cases}$$

$$\Rightarrow Sp(\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}_{MK}) = \ln \frac{1}{\Omega} \sum_n \langle n | \hat{\rho}' | n \rangle$$

$$= \ln \frac{1}{\Omega} \underbrace{Sp \hat{\rho}'}_{1} = \ln \frac{1}{\Omega} = -\ln \Omega$$

$$= -k_B^{-1} S$$ ← equilibrium entropy in the microcanonical ensemble

insert in (*)

$$\Rightarrow k_B \mathcal{H} = S' - S$$

now use the inequality of $\mathcal{H}$.

$$\mathcal{H} \leq 0 \quad \Rightarrow S' - S \leq 0$$

$$\Leftrightarrow S' \leq S$$

for *any* non-equilibrium state!

$\Rightarrow$ all processes in an isolated system, which transform a non-equilibrium state into an equilibrium state behave such the entropy *increases*!

$\Rightarrow$ 2nd law of thermodynamics:

$$dS \geq 0 \quad \text{in an isolated system}$$

note:

The inequality for $\mathcal{H}$ can also be applied to a *canonical* system, where $\hat{\rho} = \hat{\rho}_K = \frac{1}{Z_K} \sum_n e^{-\beta E_n} |n\rangle\langle n|$

$$\Rightarrow Sp(\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}) = \sum_n \langle n|\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}|n\rangle = \sum_n \ln p_n \langle n|\hat{\rho}'|n\rangle$$

$$= \sum_n (-\ln Z_K - \beta E_n) \langle n|\hat{\rho}'|n\rangle$$

$\longrightarrow$

$$\Rightarrow Sp(\hat{\rho}' \ln \hat{\rho})$$

$$= -\ln Z_K \underbrace{Sp\hat{\rho}}_{1} - \beta \sum_n E_n \langle n|\hat{\rho}'|n\rangle$$

$$= -\ln Z_K - \beta \sum_n \langle n|\hat{\rho}'\hat{H}|n\rangle$$

$$= -\ln Z_K - \beta \underbrace{Sp\,\hat{\rho}'\hat{H}} = -\ln Z_K - \beta U'$$

Average Energy in the non-equilibrium state!

$$= +(k_B T)^{-1} F - \beta U'$$

Free energy in equilibrium

insert in (*)

$$\Rightarrow k_B \mathcal{H} = \frac{1}{T}(F - U') + S' \leq 0$$

$$\Leftrightarrow F \leq U' - TS' = F'$$

Free energy in non-equilibrium

$$\Leftrightarrow \boxed{dF \leq 0}$$

Free energy is <u>minimal</u> in equilibrium!

Similarly one can show:

$dJ \leq 0$ system at fixed T, V, μ

grandcanonical free energy