$$\tilde{S} = -k_B \sum_{i=1}^{M} p_i \ln p_i$$

mit $\hat{\rho} = \sum_{i=1}^{M} p_i |i\rangle\langle i|$, $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$

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

Die statist. Operatoren des Gleichgewichts maximieren $\tilde{S}$ unter der Bedingung, dass

a) $\mathrm{Sp}\, \hat{\rho} = 1$ (Normiertheit)

b) evtl. vorhandener weiterer Nebenbed.

$\langle \hat{F} \rangle = \text{const}$

mit $\langle \hat{F} \rangle = \mathrm{Sp}\, \hat{\rho} \hat{F}$

mikrokanonisch: $\delta\left(\tilde{S} - \lambda(\mathrm{Sp}\, \hat{\rho} - 1)\right) = 0 \Rightarrow p_i^{MK} = \frac{1}{\Omega}$

$\frac{\partial}{\partial p_m}$ Lagrange-Multiplikator

b) Kanonische Verteilung

Maximiere $\tilde{S}$ unter den Nebenbedingungen, dass

i) $\mathrm{Sp}\, \hat{\rho} = 1 \Rightarrow \sum_{i=1}^{\infty} p_i$

ii) $T = \text{const}$

$\Leftrightarrow \langle E \rangle = \text{const}$

$$\overline{\mathrm{Sp}(\hat\rho\hat H)} = \sum_{i=1}^{\Omega} p_i E_i$$

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

Variation:

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

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

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

$$\overset{(*)}{\Rightarrow} p_k = e^{-1-k_B^{-1}\lambda_1 - \underbrace{k_B^{-1}\lambda_2 E_k}_{\text{Energie-Abhängigkeit!}}}$$

Bestimmung der Lagrange-Parameter

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

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

$$\Leftrightarrow e^{-1-k_B^{-1}\lambda_1}\underbrace{\sum_{i=1}^{\Omega} e^{-k_B^{-1}\lambda_2 E_i}}_{=: Z_k} \overset{!}{=} 1$$

$$\Leftrightarrow e^{-1-k_B^{-1}\lambda_1} = \frac{1}{Z_k}$$

Einsetzen in (*)

$$\to \rho_i = \frac{1}{Z_M} e^{-\lambda_2/k_B \, E_i}$$

definiere noch: $\lambda_2 = \frac{1}{T}$

$$\to \boxed{\rho_i = \frac{1}{Z_M} e^{-\beta E_i}}$$

Vertrautes Resultat!

Zugehörige Entropie im Gleichgewicht.

$$\hat{S}^{eq} = -k_B \sum_i \rho_i \ln \rho_i = -k_B \sum_i \rho_i \left(-\beta E_i - \ln Z_M\right)$$

"eq": equilibrium (Gleichgewicht)

$$\Rightarrow \hat{S}^{eq} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{\Omega} \rho_i E_i + k_B \ln Z_M \sum_{i=1}^{\Omega} \rho_i$$

$$= \frac{\langle E \rangle}{T} - \frac{F}{T}$$

mit $F = -k_B T \ln Z_M$

$$F = \langle E \rangle - T \hat{S}^{eq}$$

III.4. Entropie im isolierten System, Maximalität

Ziel: Wir wollen mit Hilfe der Größe $\hat{S}$ zeigen, dass die Entropie im Gleichgewicht tatsächlich maximal ist.

Betrachte 2 Dichte-Operatoren $\hat{\rho}$ und $\hat{\rho}'$
wobei

- $\hat{\rho}$: Statist. Operator im Gleichgewicht
- $\hat{\rho}'$: " " in einem Nichtgleichgewichtszustand

Annahme:

$$\mathrm{Sp}\,\hat{\rho} = 1 \quad , \quad \mathrm{Sp}\,\hat{\rho}' = 1$$

$$\hat{\rho}|n\rangle = p_n|n\rangle \qquad \hat{\rho}'|n'\rangle = p_n'|n'\rangle$$

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

Definiere die Funktion ("H-Funktion") $\quad \mathcal{H} = -\mathrm{Sp}\left(\hat{\rho}'\ln\hat{\rho} - \hat{\rho}'\ln\hat{\rho}'\right)$

Erstes Teilziel:

Bestimmung einer oberen Grenze für $\mathcal{H}$!

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

benutze zur Ausführung der Spur die Zustände $|n'\rangle$

$$= \sum_n \Big(\langle n'|\hat\rho' \ln \hat\rho|n'\rangle - \langle n'|\hat\rho' \ln \hat\rho'|n'\rangle \Big)$$

benutze: $\hat\rho, \hat\rho'$ hermitesch

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

$$\ln \hat\rho \to \ln \hat\rho \,\hat 1$$

mit $\hat 1 = \sum_m |m\rangle\langle m|$

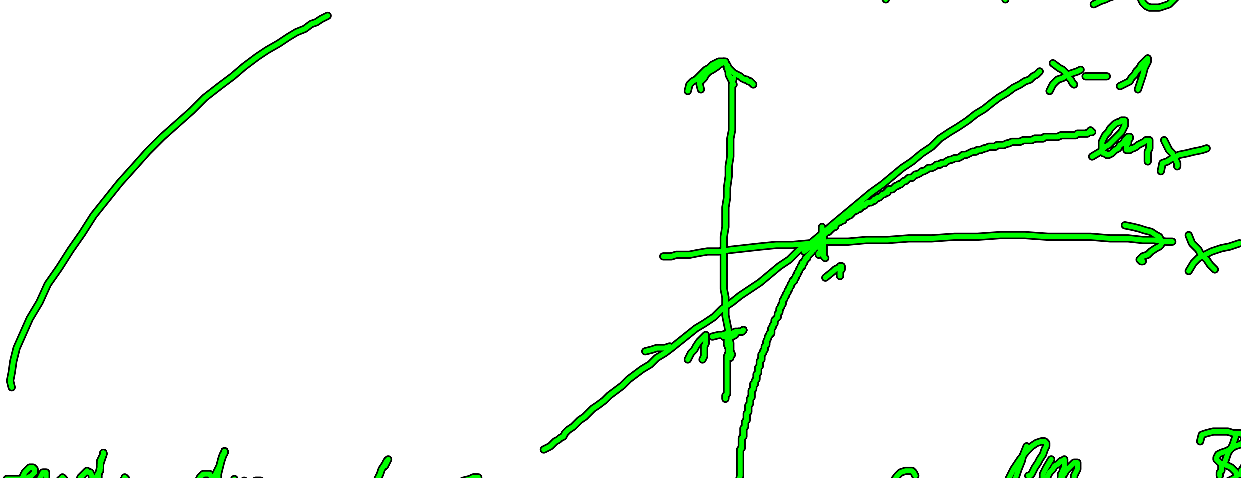
(Eigenzustände von $\hat\rho$!)

$$\Rightarrow \mathcal{H} = \sum_{n,m} \Big(p_{n'} \big(\langle n'|\overbrace{\ln \hat\rho|m\rangle}^{\ln p_m |m\rangle}\langle m|n'\rangle - \ln p_{n'} \langle n'|m\rangle\langle m|n'\rangle \big)\Big)$$

$$= \sum_{nm} p_{n'} \Big(\ln p_m \overbrace{\langle n'|m\rangle\langle m|n'\rangle}^{|\langle n'|m\rangle|^2} - \ln p_{n'} \langle n'|m\rangle\langle m|n'\rangle \Big)$$

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

Benutze: $\ln x \le x - 1$ für $x > 0$



wende diese Ungleichung an auf $\frac{p_m}{p_{n'}}$: Bruch aus (positiven) Wahrscheinlichkeiten

$$\ln \frac{p_m}{p_{n'}} \le \frac{p_m}{p_{n'}} - 1$$

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

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

$$= \sum_{n} \langle n'| \overbrace{\sum_m p_m |m\rangle\langle m|}^{\rho} |n'\rangle$$

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

$$= -\sum_n \langle n'|\hat\varrho'|n'\rangle - \sum_m \langle m|\hat\varrho'|m\rangle = \mathrm{Sp}\,\hat\varrho - \mathrm{Sp}\,\hat\varrho' = 0$$

also:

$$\mathcal{H} \le 0 \qquad \text{für } \mathcal{H} = \mathrm{Sp}(\hat\varrho' \ln\hat\varrho - \hat\varrho' \ln\hat\varrho')$$

Dies gilt für beliebige Nichtgleichgewichtsoperatoren $\hat\varrho$!!

Bezug zur Entropie

$$\hat S = -k_B\, \mathrm{Sp}\, \hat\varrho \ln\hat\varrho = \tilde S^{eq} = S$$

$$\tilde S' = -k_B\, \mathrm{Sp}\, \hat\varrho' \ln\hat\varrho'$$

$$\Rightarrow \mathcal{H} = \mathrm{Sp}(\hat\varrho' \ln\hat\varrho) + k_B^{-1} \tilde S'$$

betrachte

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

Auswertung in Eigenbasis von $\hat{\rho}$

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

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

p_n: Wahrscheinlichkeiten einer Gleichgewichtsverteilung

bemerke p_n im mikrokanonischen Ensemble

$$\rightarrow p_n = \frac{1}{\Omega}$$

(Gleichverteilt auf der Energieschale)

$$\mathrm{Sp}(\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}_{MK})$$

$$= \ln \frac{1}{\Omega} \underbrace{\sum_n \langle n | \hat{\rho}' | n \rangle}_{\mathrm{Sp}\, \hat{\rho}'}$$

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

$$= - k_B^{-1} S^{eq}$$

Gleichgewichtsentropie im mikrokanonischen Ensemble!

Einsetzen in ~~der~~ die H-Funktion:

$$\rightarrow k_B \mathcal{H} = \tilde{S}' - S^{eq}$$

Benutze nun die ~~der~~ Tatsache, dass $\mathcal{H}$ die Ungleichung

$$\mathcal{H} \leq 0$$

erfüllt!

$$\Longrightarrow \boxed{\tilde{S}' \leq S^{eq}}$$

für alle Nichtgleichgewichtssysteme, die durch Dichtematrix $\tilde{\rho}$ charakterisiert sind!

Alle Prozesse (in einem abgeschlossenen

System), bei denen das System von einem Nichtgleichgewichtszustand in einen (unbekannten) Gleichgewichtszustand übergeht, verlaufen so, dass die Entropie wächst!

$\Rightarrow$ Basis des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik

$$dS \geq 0$$ in einem abgeschlossenen System!

und $dS = 0$ im Gleichgewicht (kein Wärmeaustausch mit Umgebung)

III.5. Statistische Interpretation von Wärme und Arbeit

Ziel: ~~Ant~~ Mikroskop. Begründung des 1. HS (für ein System mit fester Teilchenzahl)

$$dE = TdS - pdV$$

$\boxed{\text{aus totalem Differential von } S = S(E,V)}$

Betrachte die mittlere Energie in einem System mit Dichteoperator $\hat{\rho}$

$$\bar{E} = \langle H \rangle = \mathrm{Sp}\,\hat{\rho}\hat{H}$$

Betrachte kleine Änderung von $\bar{E}$

(bei konstantem N)

$$dE = \overbrace{\mathrm{Sp}\left(d\hat{\rho}\,\hat{H}\right.}^{\mathrm{Sp}\,\hat{H}\,d\hat{\rho}} \left. + \hat{\rho}\, d\hat{H}\right)$$

(*)

Änderung von $\hat{\rho}$ — Änderung von $\hat{H}$

Zur Interpretation des 1. Terms $\mathrm{Sp}(\hat{H}\,d\hat{\rho})$ betrachte

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

$$dS = -k_B\,\mathrm{Sp}\left(d\hat{\rho}\ln\hat{\rho} + \overbrace{\hat{\rho}\,\hat{\rho}^{-1}}^{1}\,d\hat{\rho}\right)$$

$$= -k_B\,\mathrm{Sp}\left(d\hat{\rho}\ln\hat{\rho}\right) - k_B\,\mathrm{Sp}\,d\hat{\rho}$$

~~Ges~~ A Nehme an, daß

$$\mathrm{Sp}\big(\underbrace{\hat{\rho} + d\hat{\rho}}\big) = \mathrm{Sp}\,\hat{\rho} = 1$$

Dichteoperator
nach der Änderung! $\Longrightarrow \mathrm{Sp}(d\hat{\varrho}) = 0$

$$\Longrightarrow dS = -k_B \,\mathrm{Sp}(d\hat{\varrho} \ln \hat{\varrho})$$

Spezialisiere auf kanonischen Dichteoperator

$$\hat{\varrho} = \frac{1}{Z_K} e^{-\beta \hat{H}} \,, \quad Z_K = \mathrm{Sp}\, e^{-\beta \hat{H}}$$

$$\Longrightarrow dS = -k_B \,\mathrm{Sp}(-\beta \hat{H} d\hat{\varrho}) - k_B \,\mathrm{Sp}(-\ln Z_K \, d\hat{\varrho})$$

$$dS = -k_B \,\mathrm{Sp}(-\beta \hat{H} d\hat{\varrho}) + k_B \ln Z_K \underbrace{\mathrm{Sp}(d\hat{\varrho})}_{0}$$

$$dS = \frac{1}{T} \mathrm{Sp}(\hat{H} d\hat{\varrho})$$

Einsetzen in (*)

$$\Longrightarrow dE = T\, dS + \mathrm{Sp}(\hat{\varrho}\, d\hat{H})$$

Nehme an, dass die Änderung von $\hat{H}$ aus einer Änderung des Volumens resultiert!

$$d\hat{H} = \frac{\partial \hat{H}}{\partial V}\, dV$$

Erinnerung:

$$\hat{H} = \hat{H}_{kin} + \hat{H}_{WW} + \hat{H}_{Wand}$$

$$\hat{H}_{Wand} = \sum_i u(\hat{\underline{r}}_i)$$

Kastenpotential

(Teilchen in einem Würfel der Kantenlänge L, Volumen $V = L^3$)

$$\Rightarrow d\bar{E} = TdS + Sp\left(\hat{\rho}\,\frac{\partial \hat{H}}{\partial V}\right) dV$$

$$= TdS + \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial V} \right\rangle dV$$

Identifizieren noch: $P = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle$

$$\Rightarrow d\bar{E} = TdS - PdV$$

mit $TdS = Sp(\hat{H}\, d\hat{\rho})$

$$P = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle$$

Diese Ausdrücke liefern ~~mikrosk.~~ "Rezepte" zur mikroskop. Berechnung von dS und P!

beachte noch: $TdS = \delta Q$ "Wärme"

$-PdV$: Arbeit