kurze Wiederholung

Entropie S :

a $\nearrow$ $dS \geq 0$ (geschlossene Systeme)

b $\searrow$ $dS = \frac{đQ}{T}$ (offene Systeme)

Entropie S als Unschärfemaß: $\eta(\rho) = -k \, sp(\rho \ln \rho)$

wenn ρ mit einem generalisierten kanonischen statistischen Operator R beschrieben wird

$$S = \eta(R)$$

S ist genauso zentral für die Theorie wie Energie

Gibbsgleichung:

$$dS = k \sum_\nu \lambda_\nu \left(dg_\nu - \sum_\alpha sp\left(R \frac{\partial G_\nu}{\partial h_\alpha}\right) dh_\alpha \right)$$

$\nearrow$

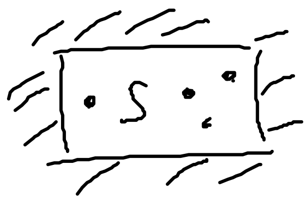
Änderung der Entropie als Funktion der Änderung der Observablen / Felder

$$\begin{array}{cc} \xi_\gamma & h_\alpha \\ \| & \| \\ \langle H\rangle = E & V, N \end{array}$$

z.B. kanonisch Ensemble

a) Ableitg. von $dS \geq 0$ für geschlossene Systeme

<u>geschlossen</u>, $h_\alpha = 0$, mikrokanonisch



abgeschlossenes System

zunächst: $\frac{d}{dt}\eta(\rho) = 0$

physikalisch kann man einsehen, daß sich Unschärfe (Maß f. Nichtwissen über System) zeitlich <u>nicht</u> verändern kann –

wenn man die volle Information, also das gesamte „richtige" ρ über alle Zeit verfolgt,

dann kann die Unschärfe nicht zunehmen,

(man hat alle Wisse).

jetzt aber Entropie S ansehen

$$\rho \longrightarrow R$$

durch Messg. weniger
Observable charakterisiert

daher kann das Nichtwissen zunehmen, also

$$\frac{dy}{dt} \geq 0 \quad , \text{ wenn } \rho \to R \Longrightarrow \boxed{\frac{dS}{dt} \geq 0}$$

muß gezeigt werden

Beweis erfolgt über H-Theorem v. Boltzmann:

$$H_B = \rho_n \ln \rho_n$$

$$\rho_n = \langle n | R | n \rangle \mathrel{\hat{=}}$$ Wahrscheinlichkeit, dass das System den Zustand $|n\rangle$ annimmt

H-Theorem: $$\frac{d}{dt} H_B(t) \leq 0$$

H_B und S hängen zusammen, wenn

$$\eta = -k\, sp(\rho \ln \rho) =$$

$$= -k \sum_n \langle n|\rho \ln \rho|n\rangle = -k \sum_n \sum_{n'} \underbrace{\langle n|\rho|n'\rangle}_{\rho_{nn'}}\langle n'|\ln \rho|n\rangle$$

wir schränken die Info ein, wenn wir

$$\rho_{nn'} \xrightarrow[\text{Informationsreduktion}]{} \delta_{nn'}\, \rho_{nn'}$$

hatten Mastergleichungen abgeleitet aus den vollen Dichtematrixgleichungen für $\rho_{nn'}$ mit $n \neq n'$.

man läßt mit $n \neq n'$ Quanteninterferenzen weg und schränkt damit die Information ein

$\rightarrow dS \geq 0$ im Verlauf der Zeit

wie sieht die Entropie ohne Quanteninterferenzen aus?

$$S = -k \sum_n \rho_n \langle n|\ln \rho|n\rangle$$

$$\boxed{S = -k \sum_n \rho_n \ln \rho_n}$$

klassische Entropie ohne Quanteninterferenzen.

$$S = -k\, H_B$$

wenn $\underbrace{dH_B \le 0}_{\text{wird jetzt gezeigt:}}$, dann $dS \ge 0$

$$\frac{dH_B}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_n \rho_n \ln \rho_n$$

$$= \sum_n \left(\dot{\rho}_n \ln \rho_n + \cancel{\rho_n} \frac{1}{\cancel{\rho_n}} \dot{\rho}_n \right)$$

$$= \underbrace{\sum_n \dot{\rho}_n \ln \rho_n + \frac{d}{dt} \underbrace{\sum_n \rho_n}_{=1}}_{=0}$$

Mastergleichung (abgeschrieben)

$$= \sum_n \ln \rho_n \left(-\sum_m P_{n\to m} \rho_n + \sum_m P_{m \to n} \rho_m \right), \quad P_{n \rightleftarrows m} = \text{identisch} = P_{nm}$$

$$\frac{d}{dt} H_B = \sum_{n,m} \ln \rho_n \, P_{nm} \left(\rho_m - \rho_n \right)$$

analog, durch $n \leftrightarrow m$

$$\frac{d}{dt} H_B = \sum_{n,m} \ln \rho_m \, P_{nm} \left(\rho_n - \rho_m \right)$$

---

beide Gleichungen addieren:

$$2\,\frac{d}{dt} H_D = -\sum_{m,n} \underbrace{P_{mn}}_{\geq 0} \underbrace{(\rho_n - \rho_m)(\ln \rho_n - \ln \rho_m)}_{\geq 0}$$

≥ 0, weil analoges Vorzeichenverhalten der beiden Klammern

Wahrscheinlichkeit

$$\rightarrow dH_D \leq 0 \rightarrow dS \geq 0$$

$$\frac{dS}{dt} \geq 0$$

f. abgeschlossene System in Mastergleichungsnäherung

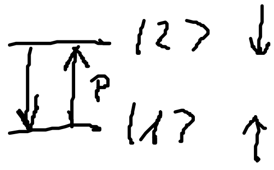
(kein qm. Effekte in der Zeitdynamik)

ansonsten kann jeder Zeitverlauf beschrieben werden,

(a) gilt auch für Übergang:

Nichtgleichgewicht $\rightarrow$ Gleichgewicht

<u>Beispiel</u>: Zweizustandssystem, $\uparrow\downarrow$ -Spins



Wahrscheinlichkeit P
f. Spin flip

→ Mastergleichg.

$$\underbrace{\begin{aligned}\dot{\rho}_1 &= -P\rho_1 + P\rho_2 \\ \dot{\rho}_2 &= -P\rho_2 + P\rho_1\end{aligned}}_{\text{bestimmt } \rho(t)}$$

Lösung der Mastergleichg.: über $\rho_1 + \rho_2 = 1$ (Wahrscheinlichkeit)

$$\dot{\rho}_1 = -P\rho_1 + P(1-\rho_1)$$

$$= P(1 - 2\rho_1) \quad \text{ist zu lösen}$$

$$\begin{cases} \rho_1(t) = \frac{1}{2}\left(1 - e^{-2Pt}\right) \\ \rho_2(t) = 1 - \rho_1 \end{cases}$$

ist die Lsg. (einsetzen!) für Anfangsbedingung

$\rho_1(t=0) = 0$

$\rho_2(t=0) = 1$

Damit ist die Mastergl. gelöst.

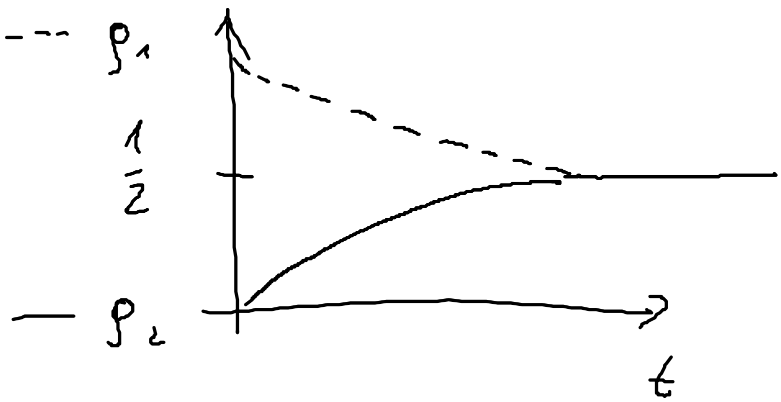
- Gleichgewicht? → ausbalanciert genauso viel Spins nach oben wie nach unten

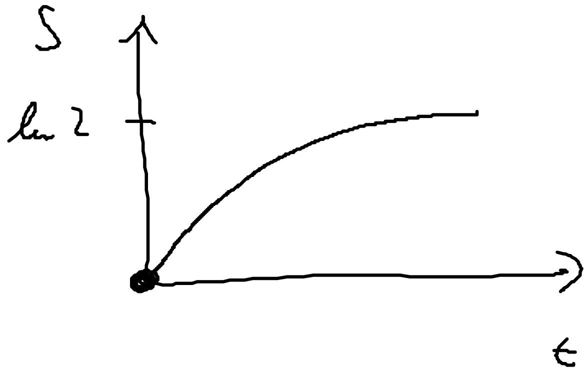
$$\rho_2^0 = \rho_1^0 = \frac{1}{2}$$

- Nichtgleichgewicht präpariert bei $t=0$

$\rho_1(0) = 0$, $\rho_2(0) = 1$

Diskussion der Lsg. f. $t \to \infty$ zeigt eine Beweg. ins Gleichgewicht durch WW der Spins:





$$S = -k(\rho_1 \ln \rho_1 + \rho_2 \ln \rho_2)$$

$$S(t=0) = 0$$

$$S(t \to \infty) = \ln 2$$

Entropie steigt hier an aufgrund des Übergangs zwischen Nichtgleichgewicht + Gleichgewicht. Unordnung steigt an, Spins sind nachdem System sich selbst überlassen wurde „ungeordneter" als vorher.

<u>Ableitg. von (6)</u> : offenes System : $dS = \frac{dQ}{T}$

bei quasistatischer Prozessführg.,
nur beim Durchlaufen von
Gleichgewichtszuständen.

<u>Beweis:</u> Energiesatz + Entropiesatz (Gibbsgleichg.)

dE $\qquad\qquad$ dS

$$dE = d\, sp(R\,H) = sp(dR\,H) + sp(R\,dH)$$

gleichgewicht, z.B. kanonisch

$H = H(h_\alpha)$

$$dE = \underbrace{sp(dR\,H)}_{\equiv \text{đ}Q} + \underbrace{sp\Big(R \sum_\alpha \frac{\partial H}{\partial h_\alpha} dh_\alpha\Big)}_{\equiv \text{đ}A}$$

aus 1. Hauptsatz (in R steckt $T(H)$) $\qquad$ aus 1. Hauptsatz

$$dS = k\beta\Big(dE - \sum_\alpha sp\Big(R \frac{\partial H}{\partial h_\alpha}\Big) dh_\alpha\Big)$$

$$= k\beta\big(sp(dR\,H) + \cancel{sp(R\,dH)} - \cancel{sp(R\,dH)}\big)$$

$$dS = k\beta\, \text{đ}Q = \frac{\text{đ}Q}{T}$$

Wenn man Wärme zuführt, so ändert sich die Entropie

um $dS = \frac{\cancel{d}Q}{T}$. $\cancel{d}Q$ wird mit 1. HS ausgedrückt.

5.2.3. Dritter Hauptsatz: Entropie am Nullpunkt

Formulierung: Die Gleichgewichtsentropie strebt am absoluten Nullpunkt $T=0$ gegen Null.

Ableitung: $S = -k \sum_n \rho_n \ln \rho_n$ in Mastergleichungsnäherung

für $T \to 0$ ansehen

$$\rho_n = \frac{e^{-\varepsilon_n / kT}}{Z_K}$$

kanonisches Ensemble

0: unterster Zustand

$$\frac{\rho_0}{\rho_{n \neq 0}} = e^{-\overbrace{(\varepsilon_0 - \varepsilon_n)}^{>0} / kT} \underset{kT \to 0}{=} \infty$$

$\varepsilon_n > \varepsilon_0$

ρ_0 wird sehr stark besetzt.

stärkste Besetzung $= 1$

alle anderen ρ_n's gegen Null.

$$S(T\to 0) = -k\sum_n \rho_n \ln \rho_n \simeq -k\,\rho_0 \ln \underbrace{\rho_0}_{=1} = \underline{\underline{0}}$$

$$S(T\to 0) \to 0.$$