kurze Wiederholung

Entropie S :

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

b. $\searrow$ $dS = \frac{dQ}{T}$ (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

ξ_ν $\qquad$ h_α

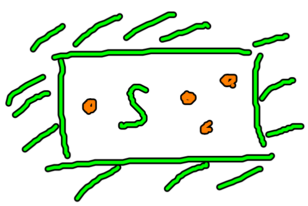
H $\qquad$ u

$\langle H \rangle = E$ $\qquad$ V, N

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 alles Wissen).

<u>jetzt</u> aber Entropie S ansehen

$$\rho \longrightarrow R$$

$\uparrow$

durch Messg. <u>weniger</u>
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:

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

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

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

H_B und S hängen zusammen, wenn

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

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

wir schränken die Info ein, wenn wir

$$\rho_{nn'} \xrightarrow{\text{Informationsreduktion}} \delta_{nn'}\rho_{nn'}$$

hatten Mastergleichungen abgeleitet aus der 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 $dS \ge 0$

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

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

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

Mastergleichung: (abgeschrieben)

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

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

analog, durch $n \leftrightarrow m$

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

---

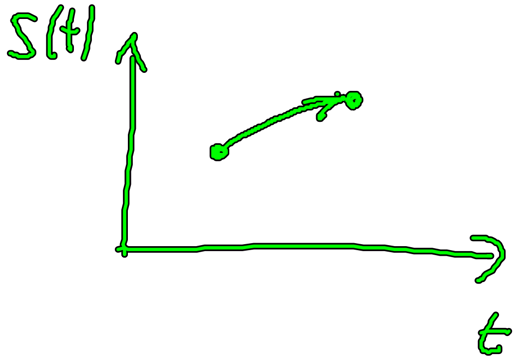
beide Gleichungen addieren:

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

≥ 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.

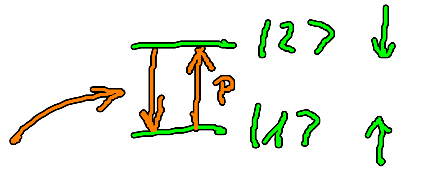
(kein qm. Effekt in der Zeitdynamik)

ansonsten kann jeder Zeitverlauf beschrieben werden,

(a) gilt auch für Übergang:

Nichtgleichgewicht $\rightarrow$ Gleichgewicht

Beispiel: Zweizustandssystem, $\uparrow\downarrow$-Spins



Wahrscheinlichkeit P f. Spin flip

$\xrightarrow{\text{Master-gleichung}}$

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

Lösung der Mastergleichung: 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.

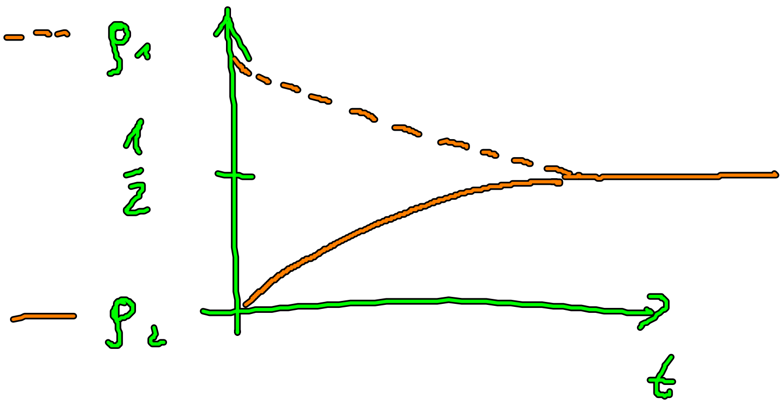
- Gleichgewicht? → ausdrücklich genauso viel Spins nach oben wie nach unten

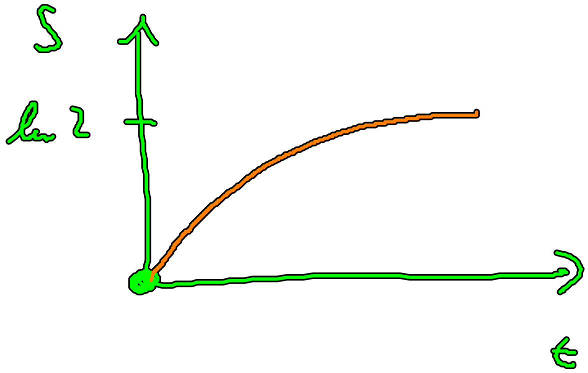
$$\rho_2^0 = \rho_1^0 = \frac{1}{2}$$

- Nichtgleichgewicht präpariert bei $t=0$

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

Diskussion der Lsg. f. $t \to \infty$ zeigt eine Bewegung 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 zwisch. Nichtgleichgewicht + Gleichgewicht. Unordnung steigt an, Spins sind nachdem System sich selbst überlassen wurde „ungeordneter" als vorher.

<u>Ableitung von (6)</u> : offenes System : $dS = \frac{\delta Q}{T}$

bei quasistatischer Prozessführung,
nur beim Durchlaufen von
Gleichgewichtszuständen.

<u>Beweis:</u> Energiesatz + Entropiesatz (Gibbsgleichung.)
dE $\qquad$ dS

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

Gleichgewicht, z.B. kanonisch $\nearrow R$

$H = H(h_\alpha)$

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

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

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

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

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

Wenn man Wärme zuführt, so ändert sich die Entropie

um $dS = \frac{\delta Q}{T}$. δQ 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 Kastengleichgewichtsnäherung

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.

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

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