$$\int \frac{dk}{2\pi} e^{-ikE} \underbrace{\Big(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{a(n_1)}\Big)}_{\sum_{n=0}^{\infty}\left(e^{ik\hbar\omega}\right)^n e^{ik\hbar\omega/2}} \Big(\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{a(n_2)}\Big) \cdots \Big(\sum_{n_N=0}^{\infty} e^{a(n_N)}\Big)$$

alle Faktoren gleich

$$= e^{ik\hbar\omega/2} \frac{1}{1-e^{ik\hbar\omega}}$$

so daß

$$\Omega(E) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{-ikE} \left(\frac{e^{ik\hbar\omega/2}}{1-e^{ik\hbar\omega}}\right)^N$$

$$= \int \frac{dk}{2\pi} \exp\left\{-ikE + N \ln\left(\frac{e^{ik\hbar\omega/2}}{1-e^{ik\hbar\omega}}\right)\right\}$$

Mit $\ln\left(\frac{e^{ik\hbar\omega/2}}{1-e^{ik\hbar\omega}}\right) = \ln \frac{1}{e^{-ik\hbar\omega/2} - e^{ik\hbar\omega/2}}$

$$= \underbrace{\cancel{\ln 1}}_{0} - \ln\left(-2i \sin\frac{k\hbar\omega}{2}\right)$$

folgt

$$\Omega(E) = \int \frac{dk}{2\pi} \exp\left\{N\left(-ik\frac{E}{N} - \ln\left(-2i\sin\frac{k\hbar\omega}{2}\right)\right)\right\}.$$

Mit der sog. Sattelpunktsmethode läßt sich dieses Integral knacken

Sei $f(k) = -ik\frac{E}{N} - \ln\left(-2i\sin\frac{k\hbar\omega}{2}\right)$.

$f(k)$ hat Maximum bei k_0

$$\rightsquigarrow \Omega(E) = \frac{1}{2\pi} e^{Nf(k_0)} \int dk\, e^{N\frac{1}{2}f''(k_0)(k-k_0)^2} \quad (*)$$

$$f'(k) = -i\frac{E}{N} + \frac{1}{2i\sin\frac{k\hbar\omega}{2}}\left(-2i\cos\frac{k\hbar\omega}{2}\cdot\frac{\hbar\omega}{2}\right)$$

$$= -i\frac{E}{N} - \frac{\cos\frac{k\hbar\omega}{2}}{\sin\frac{k\hbar\omega}{2}}\cdot\frac{\hbar\omega}{2} \overset{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow \cot\frac{k_0\hbar\omega}{2} = -i\frac{2}{\hbar\omega}\frac{E}{N}$$

bzw. $$\tan\frac{k_0\hbar\omega}{2} = i\frac{\hbar\omega}{2}\frac{N}{E}$$

Mit $$\arctan z = \frac{1}{2i}\ln\frac{1+iz}{1-iz}$$

$$\Rightarrow \frac{k_0\hbar\omega}{2} = \frac{1}{2i}\ln\frac{1-\frac{\hbar\omega}{2}\frac{N}{E}}{1+\frac{\hbar\omega}{2}\frac{N}{E}}$$

$$k_0 = -i\frac{1}{\hbar\omega}\ln\frac{\frac{E}{N}-\frac{\hbar\omega}{2}}{\frac{E}{N}+\frac{\hbar\omega}{2}}$$

Wir brauchen $f(k_0)$:

$$\sin\frac{k_0\hbar\omega}{2} = \frac{1}{2i}\left(e^{ik_0\hbar\omega/2} - e^{-ik_0\hbar\omega/2}\right)$$

$$= \frac{1}{2i}\left(\left(\frac{\frac{E}{N}-\frac{\hbar\omega}{2}}{\frac{E}{N}+\frac{\hbar\omega}{2}}\right)^{1/2} - \left(\frac{\frac{E}{N}+\frac{\hbar\omega}{2}}{\frac{E}{N}-\frac{\hbar\omega}{2}}\right)^{1/2}\right)$$

$$= \frac{1}{2i}\frac{-\hbar\omega}{\left[\left(\frac{E}{N}\right)^2-\left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^2\right]^{1/2}}$$

$$\Rightarrow f(k_0) = -\frac{E}{N\hbar\omega}\ln\frac{\frac{E}{N}-\frac{\hbar\omega}{2}}{\frac{E}{N}+\frac{\hbar\omega}{2}} - \ln\frac{\hbar\omega}{\sqrt{\left(\frac{E}{N}\right)^2-\left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^2}}$$

$$f''(k) = -\frac{-\sin^2()\cdot\frac{\hbar\omega}{2} - \cos^2()\cdot\frac{\hbar\omega}{2}}{\sin^2\left(\frac{k\hbar\omega}{2}\right)}\cdot\frac{\hbar\omega}{2}$$

$$= \left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^2 \frac{1}{\sin^2\frac{k\hbar\omega}{2}}$$

Da $f''(k_0)$ nicht mit N ansteigt, ist das Integral in (*), Seite 25

$$\int dk\, e^{N\frac{1}{2}f''(k_0)(k-k_0)^2} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

d.h. für $\log(\Omega(E))$ ist nur $\Omega(E) = e^{Nf(k_0)}$ relevant

$$\Omega(E) \simeq \exp\left\{N\left(\frac{E}{N\hbar\omega}\ln\frac{\frac{E}{N}+\frac{\hbar\omega}{2}}{\frac{E}{N}-\frac{\hbar\omega}{2}} + \frac{1}{2}\ln\frac{\left(\frac{E}{N}+\frac{\hbar\omega}{2}\right)\left(\frac{E}{N}-\frac{\hbar\omega}{2}\right)}{(\hbar\omega)^2}\right)\right\}$$

$$= \exp\left\{N\left(\ln\left(\frac{E}{N}+\frac{\hbar\omega}{2}\right)\left[\frac{E}{N\hbar\omega}+\frac{1}{2}\right] + \ln\left(\frac{E}{N}-\frac{\hbar\omega}{2}\right)\left[-\frac{E}{N\hbar\omega}+\frac{1}{2}\right] - \ln\hbar\omega\right)\right\}$$

$$= \exp\left\{N\left(\ln\left(\frac{\frac{E}{N}+\frac{\hbar\omega}{2}}{\hbar\omega}\right)\left[\frac{E}{N\hbar\omega}+\frac{1}{2}\right] \cancel{+\ln\hbar\omega\left[\frac{E}{N\hbar\omega}+\frac{1}{2}\right]} + \ln\left(\frac{\frac{E}{N}-\frac{\hbar\omega}{2}}{\hbar\omega}\right)\left[-\frac{E}{N\hbar\omega}+\frac{1}{2}\right] \cancel{+\ln\hbar\omega\left[-\frac{E}{N\hbar\omega}+\frac{1}{2}\right] - \ln\hbar\omega}\right)\right\}$$

$\Rightarrow$

$$\Omega(E) \simeq \exp\left\{N\left(\frac{\frac{E}{N}+\frac{\hbar\omega}{2}}{\hbar\omega}\ln\frac{\frac{E}{N}+\frac{\hbar\omega}{2}}{\hbar\omega} - \frac{\frac{E}{N}-\frac{\hbar\omega}{2}}{\hbar\omega}\ln\frac{\frac{E}{N}-\frac{\hbar\omega}{2}}{\hbar\omega}\right)\right\}$$

Entropie

Def. $S = -k\,\mathrm{Sp}\,(\hat{\varrho}\ln\hat{\varrho}) = -k\langle\ln\varrho\rangle$ (*)

beliebige, vorgegebene Dichtematrix

Klassisch: $\mathrm{Sp} \to \int d\Gamma$

Beispiel: M orthog. Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit $p = 1/M$ realisiert

$p_m = p$

$$\Rightarrow \hat{\varrho} = \sum_{m=1}^{M}\frac{1}{M}|m\rangle\langle m|$$

Diagonaldarstellg. von $\hat{\varrho}$

$$\Rightarrow S = -k\sum_{n=1}^{\infty}\langle n|\sum_{m=1}^{M}\frac{1}{M}|m\rangle\langle m| \times \ln\left(\sum_{l=1}^{M}\frac{1}{M}|l\rangle\langle l|\right)|n\rangle$$

$$= -k\sum_{m=1}^{M}\frac{1}{M}\langle m|\ln\left(\sum_{l=1}^{M}\frac{1}{M}|l\rangle\langle l|\right)|m\rangle$$

$$= -k\sum_{m=1}^{M}\frac{1}{M}\underbrace{\ln\frac{1}{M}}_{-\ln M} = k\ln M$$

$\Rightarrow S \sim \ln$ (Anzahl der möglichen Zustände in $\hat{\varrho}$)

→ Für reinen Zustand $M=1 \Rightarrow S=0$.

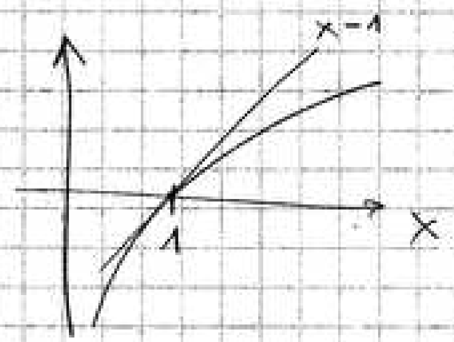
Da in Diagonaldarstellung
$$S = -k \sum_m p_m \ln p_m$$
und
$$0 \leq p_m \leq 1$$
$$\Rightarrow \quad p_m \ln p_m \leq 0$$
folgt $\quad S \geq 0$.

Extremaleigenschaft der Entropie

Zunächst leiten wir uns eine hilfreiche Ungleichung ab:
$$\mathrm{Sp}\,(\hat{\varrho} \ln \hat{\varrho}) \geq \mathrm{Sp}\,(\hat{\varrho} \ln \hat{\varrho}_1)$$
bzw.
$$\mathrm{Sp}\,(\hat{\varrho}(\ln \hat{\varrho}_1 - \ln \hat{\varrho})) \leq 0 . \qquad (*)$$
mit $\quad \hat{\varrho} = \sum_n p_n |n\rangle\langle n| , \quad \hat{\varrho}_1 = \sum_l p_{1l} |l\rangle\langle l|$

haben wir nach der Spurbildung (mit Eigenzuständen $|n\rangle$ von $\hat{\varrho}$):
$$\mathrm{Sp}\,(\hat{\varrho}(\ln \hat{\varrho}_1 - \ln \hat{\varrho})) = \sum_n p_n \langle n | (\ln \hat{\varrho}_1 - \ln p_n) | n\rangle$$
$$= \sum_n p_n \langle n | \underset{\uparrow \atop \hat{1}}{\,} \ln \frac{\hat{\varrho}_1}{p_n} \underset{\uparrow \atop 1}{\,} | n\rangle$$
1 in Eigenzust. von $\hat{\varrho}_1$ einschieben
$$= \sum_n \sum_l p_n \langle n | l \rangle$$
$$\times \langle l | \ln \frac{p_{1l}}{p_n} | l\rangle\langle l | n\rangle$$

Wegen $\ln x \leq x - 1$



$$\Rightarrow \mathrm{Sp}\left(\hat{\rho}\left(\ln \hat{\rho}_1 - \ln \hat{\rho}\right)\right)$$

$$\leq \sum_n \sum_l p_n \langle n | l \rangle \times \langle l | \frac{p_{1l}}{p_n} - 1 | l \rangle \times \langle l | n \rangle$$

rückgängig machen

$$= \sum_n p_n \langle n | \left(\frac{\hat{\rho}_1}{p_n} - 1 \right) | n \rangle$$

$$= \mathrm{Sp}\, \hat{\rho}_1 - \mathrm{Sp}\, \hat{\rho} = 1 - 1 = 0 .$$

Entropie eines mikrokanonischen Ensembles

Laut Definition (*), Seite 28

$$S_{MK} = -k\, \mathrm{Sp}\left(\hat{\rho}_{MK} \ln \hat{\rho}_{MK}\right). \qquad (*)$$

Da $\hat{\rho}_{MK} = \sum_n{}' \frac{1}{\Omega(E)\Delta} |n\rangle\langle n|$ Diagonaldarstellung

für $E \leq E_n \leq E + \Delta$

$$\Rightarrow S_{MK} = -k \sum_m \langle m | \sum_n{}' \frac{1}{\Omega(E)\Delta} |n\rangle\langle n| \times \underbrace{\sum_l{}' |l\rangle\langle l| \ln \frac{1}{\Omega(E)\Delta}}_{\text{da Diagonaldarstellung}} |m\rangle$$

$$= -k \sum_m \langle m | \frac{1}{\Omega(E)\Delta} \sum_n{}' |n\rangle\langle n| \ln \frac{1}{\Omega(E)\Delta} |m\rangle$$

$$= -k \sum_n{}' \langle n| \ln \frac{1}{\Omega(E)\Delta} \underbrace{\sum_m |m\rangle\langle m|}_{1} \frac{1}{\Omega(E)\Delta} |n\rangle$$

$$= -k \ln \frac{1}{\Omega(E)\Delta} \cdot \underbrace{\frac{1}{\Omega(E)\Delta} \sum_n{}' 1}_{1 \text{ wegen } \mathrm{Sp}\,\hat{\varrho}_{MK} = 1}$$

$$\Rightarrow S_{MK} = k \ln(\Omega(E)\Delta). \qquad (*)$$

$\rightarrow$ Entropie $\sim$ log. des zugänglichen Phasenraumvolumens (bzw. der Anzahl Zustände darin).

Betrachte nun $(*)$, Seite 29 für $\hat{\varrho}_1 = \hat{\varrho}_{MK}$:

$$\mathrm{Sp}(\hat{\varrho} \ln \hat{\varrho}_{MK}) \leq \mathrm{Sp}(\hat{\varrho} \ln \hat{\varrho})$$

$$-k\,\mathrm{Sp}(\hat{\varrho} \ln \hat{\varrho}_{MK}) \geq \underbrace{-k\,\mathrm{Sp}(\hat{\varrho} \ln \hat{\varrho})}_{S[\hat{\varrho}]}$$

$$\Rightarrow \quad S[\hat{\varrho}] \leq -k\,\mathrm{Sp}(\hat{\varrho} \ln \hat{\varrho}_{MK})$$

$$= -k \sum_m \langle m| \hat{\varrho} \sum_l{}' |l\rangle\langle l| \ln \frac{1}{\Omega(E)\Delta} |m\rangle$$

Unterraum $E \leq E_l \leq E + \Delta$

$$= -k \sum_m \langle m| \sum_\nu{}'' p_\nu |\nu\rangle\langle\nu| \sum_l{}' |l\rangle\langle l|m\rangle \ln \frac{1}{\Omega\Delta}$$

zunächst beliebiger Unterraum

$$= k \ln \Omega\Delta \sum_l{}' \sum_\nu{}'' p_\nu \langle\nu|l\rangle\langle l|\nu\rangle$$

wenn Unterräume gleich $\Rightarrow \sum_l{}' |l\rangle\langle l| = 1, \quad \sum_\nu{}' p_\nu = 1$

$\Rightarrow \quad S_{MK} \geq S[\hat{\varrho}]$, d.h. $S_{MK} = S[\hat{\varrho}_{MK}]$ liefert von allen $\hat{\varrho}$, die in $[E, E+\Delta]$

liegen, die maximale Entropie.
→ $\hat{\varrho}_{MK}$ am „vorurteilsfreiesten".

Da für große N praktisch alle Zustände in einem Phasenraumvolumen an dessen Oberfläche liegen:

$$S_{MK} = k \ln\left(\Omega(E)\Delta\right) \simeq k \ln \Omega(E) \qquad (*)$$

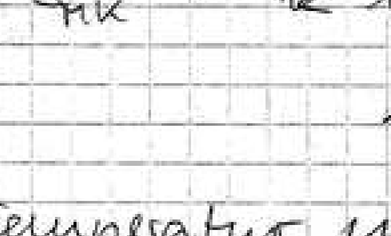
logarithmische Genauigkeit

<u>Temperatur und Druck</u>

$\Omega = \Omega(E,V,N)$ in $\hat{\varrho}_{MK}$

Wie kommen Druck und Temperatur ins Spiel?

Betrachte ein aus zwei Teilsystemen bestehendes Gesamtsystem. Energieaustausch sei durch eine Wechselwirkung möglich,



$$H = H_1 + H_2 + W$$

W klein gegenüber $H_{1,2}$. Gesamtenergie $E = E_1 + E_2$ vorgegeben.

Klassisch, (*) auf Seite 19 ⇒

$$\varrho_{MK} = \Omega_{1+2}(E)^{-1}\,\delta(H_1 + H_2 + W - E)$$
$$\simeq \Omega_{1+2}(E)^{-1}\,\delta(H_1 + H_2 - E)$$

Oberfläche der Energieschale des