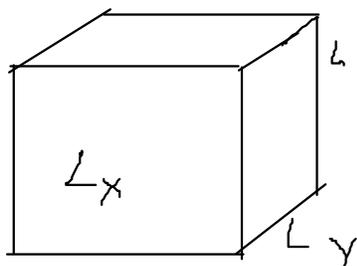


Grenzelfall $QM \rightarrow$ klassisch



L_z freie Teilchen

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \frac{\vec{p}}{\hbar} \vec{r}}$$

Periodische Randbed.

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_x L_x \vec{e}_x + N_y L_y \vec{e}_y + N_z L_z \vec{e}_z)$$

erlaubte Zustände im k-Raum

$$(p_x, p_y, p_z) = \left(\frac{2\pi \hbar}{L_x} n_x, \dots, \dots \right)$$

Summe der Zustände

$$\sum_{n_x, n_y, n_z} \quad \text{mit } dp_x \text{ als kleinste } p\text{-Schritte}$$
$$\left(dp_x = \frac{2\pi \hbar}{L_x} \right)$$

Für $dp_x \rightarrow 0$ Summe in Integral umschreiben

Vorfaktor $\frac{1}{N!}$ kommt wegen Ununterscheidbarkeit

$N!$ $\hat{=}$ Zahl der Permutationen

$\Rightarrow \sum_{\text{Zustände}}$ nur über verschiedene Zustände

Entropie aus QM Dichtematrix

$$S = -k_B \text{Tr}(\rho \ln \rho) = -k_B \langle \ln \rho \rangle$$

(vgl. klas. $S = -k_B \int dx \rho(x) \ln \rho(x)$)

dabei ist $\ln(\rho)$ durch die Reihenentwicklung
gegeben

oder für Diagonale Matrix

$$\ln \rho = \begin{pmatrix} \ln \rho_{11} & & & \\ & \ln \rho_{22} & & \\ & & \ddots & \\ & & & \ln \rho_{nn} \end{pmatrix}$$

ρ positiv definit
dabei ist
 $\ln \rho_{nn}$ immer
definiert

Warum ist das die Entropie?

Eigenschaften (Folie)

$$\rho_{\text{ren}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \rho^2 = \rho \Rightarrow S = 0$$

(wg. $\rho \cdot \ln \rho$; $\ln(1) = 0$)

Entwickelt sich die Dichtematrix entsprechend der
Neumann-Gleichung, so ist die Entropie konstant

$$\text{(Neumann-Gl)} \quad i\hbar \dot{\rho} = [H, \rho]$$

$$\left(\text{dann gilt auch } i\hbar \frac{d}{dt} f(\rho) = [H, f(\rho)] \right)$$

zeige $S = \text{const}$

$$\begin{aligned} \text{also } \frac{dS}{dt} &= -k_B \text{Tr} \left(\frac{d}{dt} (\rho \ln \rho) \right) = -k_B \text{Tr} \left([H, \rho \ln \rho] \frac{1}{i\hbar} \right) \\ &= 0 \quad (\text{wg. } \text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA)) \end{aligned}$$

Was ist dann mit der Relaxation?

S ist Extensiv (= additiv) (Klamm.)

Zustand $x = (x_A, x_B)$ $S(x) = S_A(x_A) + S_B(x_B)$

(Rat auf Folie)

Wahrscheinlichkeit
Zwei unabh. Teilsysteme

— (QM) —

unabh. Teilsysteme \Rightarrow Produktzustände (Keine Verknüpfung)

Entropie für reinen Zustand = 0

hier ist der Zustand exakt bekannt

Entropie $\hat{=}$ Maß für Unbestimmtheit

$$S = -k_B \sum_{\mu} W_{\mu} \ln W_{\mu} \geq 0$$

$\ln([0, 1]) \leq 0$

Lagrange

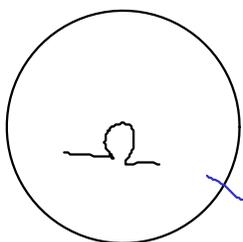
$$-k_B (\ln W_{\mu} - 1) - \lambda = 0$$

$\Rightarrow W_{\mu} = \text{const}$, da W_{μ} von μ nicht abhängt

Näherung für Entropie

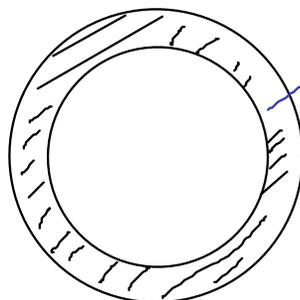
QM $dN(E)$ Zahl der Zustände im
erlaubten Energiebereich

Klassisch



$$H = E$$

$$V_{\Omega} = E^3$$



$$V_E dE = E^2 dE$$

für hohe Dimensionen ($d = 10^{23}$) ist

$$V_{\Omega} \approx V_E \quad (\text{da die Mehrheit des Volumens in der Schale liegt})$$

$$\Omega(E) \propto E^{aN} \quad (a = \text{const} \neq 1)$$

$$\ln E^{3N} = N \ln(E^3) \approx (N-1) \ln(E^3)$$

\downarrow
 \sim Volumen

$$= \ln(E^{3(N-1)})$$

\downarrow
 \sim Oberfläche

für N sehr groß (z.B. 10^{23})

QM: Zustandsdichte wächst sehr stark mit der Energie

$$\Rightarrow \# \text{ Zustände } E < E_0 \ll \# \text{ Zustände } E_0 < E < E_0 + dE$$

$$\Rightarrow dN(E) \approx N(E)$$

Herleiten der idealen Gasgleichung

(S berechnen, dann ergeben thermodyn. Ableitungen die Gleichung)

$$S = k_B \ln(\Omega(E))$$

$\Omega(E)$ berechnen