Betrachte nun zwei Ereignismengen X', X'' mit N', N'' Ereignissen, mit kombinierten Ereignissen (α, β) mit Wahrsch. $p_{\alpha\beta}$. Statistische Unabhängigkeit

$\Rightarrow p_{\alpha\beta} = p_\alpha p_\beta$.

Wir fordern, dass das Informationsdefizit bei unabhängigen Ereignissen additiv sein soll:

$I_{\alpha\beta} = I_\alpha + I_\beta$

$$\Rightarrow I_\alpha = k \log u_\alpha = -k \log p_\alpha .$$

Wir definieren nun das mittlere Informationsdefizit (Shannonsche Informationsentropie):

$$S(X) = \bar{I} = \sum_{\alpha=1}^{N} p_\alpha I_\alpha = -k \sum_{\alpha=1}^{N} p_\alpha \log p_\alpha$$

Tritt ein Ereignis mit absoluter Sicherheit auf, so $S(X) = 0$ (Bem: $\lim_{x\to 0} x \log x = 0$).

Additivität: $S(X) = -k \sum_{(\alpha,\beta)}^{(N',N'')} p_{\alpha\beta} \log p_{\alpha\beta} = -k \sum p_\alpha p_\beta \log(p_\alpha p_\beta)$

$$= -k \left(\sum p_\alpha p_\beta \log p_\alpha + \sum p_\alpha p_\beta \log p_\beta \right)$$

$$= -k \sum_\alpha p_\alpha \log p_\alpha - k \sum_\beta p_\beta \log p_\beta = S(X') + S(X'') \,\square$$

Sind die Ereignisse nicht unabhängig, arbeite wir mit bedingten Wahrscheinlichkeiten:

$$p_{\alpha\beta} = p_{\alpha|\beta}\, p_\beta = p_{\beta|\alpha}\, p_\alpha \qquad (\alpha, \beta \text{ \underline{sind} eingetreten!})$$

Da $\sum_{\alpha=1}^{N'} p_{\alpha|\beta} = 1 \quad \forall \beta = 1, 2, \dots, N''$

$$\Rightarrow S(X) = -k \sum_{(\alpha,\beta)}^{(N',N'')} p_{\alpha\beta} \log p_{\alpha\beta} = -k \sum_{(\alpha,\beta)}^{(N',N'')} p_{\alpha|\beta}\, p_\beta \log(p_{\alpha|\beta}\, p_\beta)$$

$$= -k \sum_\beta p_\beta \sum_\alpha p_{\alpha|\beta} \log p_{\alpha|\beta} + \underbrace{\sum_\beta p_\beta \log p_\beta}_{S(X'')} \underbrace{\sum_\alpha p_{\alpha|\beta}}_{=1}$$

Mittelwert der Realisierungen der Ereignisse β des Satzes X''

$$= -k \sum_\beta^{N''} p_\beta\, S(X'_\beta) + S(X'') \quad \text{mit } S(X'_\beta) \equiv -k \sum_\alpha^{N'} p_{\alpha|\beta} \log p_{\alpha|\beta}$$

Maximale Informationsentropie.

Wann ist IE maximal, d.h. Informationsgehalt minimal? Betrachte N Ereignisse α mit p_α.

$$\Rightarrow \quad S = -k \sum_{\alpha=1}^{N} p_\alpha \log p_\alpha \longrightarrow \max! \qquad \text{mit Nebenbed } \sum p_\alpha = 1.$$

$\Rightarrow$ mit Lagrangemultiplikator λ: Ersatzfunktion $S' = -k \sum_\alpha p_\alpha \log p_\alpha + \lambda\left(\sum_\alpha p_\alpha - 1\right)$

maximiere S': $\dfrac{\partial S'}{\partial p_\alpha} = -k \log p_\alpha - k + \lambda = 0 \Rightarrow \log p_\alpha = \dfrac{\lambda}{k} - 1$

$$\Rightarrow p_\alpha = \exp\left(\lambda/k - 1\right)$$

Nebenbed.: $\sum_\alpha p_\alpha = N \exp\left(\lambda/k - 1\right) \overset{!}{=} 1 \Rightarrow \lambda = k\left(1 + \log 1/N\right)$

$$\Rightarrow p_\alpha = \exp\left(-\log N\right) = \frac{1}{N}$$

max. Entropie wenn alle Ereignisse gleichwahrscheinlich: $\underline{\underline{S}} = -k \sum_\alpha \frac{1}{N} \log \frac{1}{N} = \underline{\underline{k \log N}}.$

Maximum, denn: $\left.\dfrac{\partial^2 S'}{\partial p_\alpha \partial p_\beta}\right|_{p_1 = \frac{1}{N}, \dots, p_N = \frac{1}{N}} = -k\, \delta_{\alpha\beta} \left.\dfrac{1}{p_\alpha}\right|_{p_1 = \frac{1}{N}, \dots, p_N = \frac{1}{N}} = -k N \delta_{\alpha\beta}$

Entropie des klassischen Ensembles.

Betrachte Ensemble mit Wahrscheinlichkeitsdichte $\varrho(\vec{\Gamma}, t)$. Sei ein Mikrozustand im Volumenelement $\Delta\Gamma$ um Punkt $\vec{\Gamma}$, dann ist die entsprechende Wahrscheinlichkeit

$$p(\vec{\Gamma}, t) = \varrho(\vec{\Gamma}, t) \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}} \quad ;\; \mathcal{N} = h^{3N} N!$$

$$\Rightarrow S = -k \sum_{\vec{\Gamma}} \varrho(\vec{\Gamma}, t) \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}} \log\left(\varrho(\vec{\Gamma}, t) \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}}\right)$$

$$= -k \sum_{\vec{\Gamma}} \varrho(\vec{\Gamma}, t) \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}} \log \varrho(\vec{\Gamma}, t) - k \sum_{\vec{\Gamma}} \varrho(\vec{\Gamma}, t) \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}} \log \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}}$$

Normierung: $\sum_{\vec{\Gamma}} \varrho(\vec{\Gamma}, t) \dfrac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}} \overset{!}{=} 1$

$$\Rightarrow S = -k \sum_{\vec{\Gamma}} \varrho(\vec{\Gamma}, t) \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}} \log \varrho(\vec{\Gamma}, t) - k \log \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}}.$$

Sind alle Systeme des Ensembles im Grundzustand $\vec{\Gamma}_0$ (Mikrozustand des mechanischen Gleichgewichts):

$$\lim_{\Delta\Gamma\to 0} \varrho(\vec{\Gamma},t)\Delta\Gamma = \begin{cases} 1, & \vec{\Gamma}=\vec{\Gamma}_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$\Rightarrow p(\vec{\Gamma}_0,t)=1 \Rightarrow S=0$. Da i. allg. aber nur Ableitungen von S in physikalischen Relationen auftreten, lassen wir den Term $k \log(\Delta\Gamma/N)$ weg.

Kontinuum: $\Delta\Gamma\to 0 \quad \leadsto \quad \underline{\underline{S=-k\int \frac{d\Gamma}{h^{3N}N!}\varrho(\vec{\Gamma},t)\log\varrho(\vec{\Gamma},t) = -k\langle \log\varrho\rangle}}.$

k entspricht der Boltzmannkonstante k_B, wie wir später sehen werden.

<u>Entropie des klassischen mikrokanonischen Ensembles.</u>

$$S=-k\int\frac{d\Gamma}{h^{3N}N!} Z_{mikro}^{-1}\,\delta\left(H(\vec{\Gamma})-E\right)\log\left[Z_{mikro}^{-1}\,\delta\left(H(\vec{\Gamma})-E\right)\right]$$

Da $f(x)\delta(x)=f(0)\delta(x)$, ergibt sich formal

$$S=-k\int\frac{d\Gamma}{h^{3N}N!} Z_{mikro}^{-1}\,\delta(H(\vec{\Gamma})-E)\log\left[Z_{mikro}^{-1}\,\delta(0)\right].$$

$$=-k\log\left(Z_{mikro}^{-1}\,\delta(0)\right)$$

Grenzdarstellung für δ-Funktion: $\delta(H-E)=\lim_{\Delta E\to 0}\begin{cases}\frac{1}{\Delta E}, & |H-E|\leq \Delta E/2 \\ 0 & \text{sonst}\end{cases}$

$$\Rightarrow S = k\lim_{\Delta E\to 0}\log\left(Z_{mikro}\,\Delta E\right) = k\log Z_{mikro} + \underbrace{k\lim_{\Delta E\to 0}\log(\Delta E)}_{=\text{const}}.$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{S = k\log Z_{mikro}.}}$$

Da $[Z_{mikro}] = \text{Energie}^{-1}$ denkt man sich die entsprechende Einheit durch einen konstanten Summanden kompensiert.

Alternative Darstellung (weniger üblich) geht aus von $S=k\lim_{\Delta E\to 0}\log\left(Z_{mikro}\,\Delta E\right)$

wird wegen $Z_{mikro}\Delta E = \int_{E-\Delta E/2}^{E+\Delta E/2} Z_{mikro}\,dE = \iint_{E-\Delta E/2}^{E+\Delta E/2}\delta(H-E)\frac{d\Gamma}{h^{3N}N!}\,dE = \frac{\Delta V_\Gamma(\Delta E,E)}{h^{3N}N!}$

$Z_{\text{mikro}}\,\Delta E$ entspricht also dem Phasenraumvolumen zw. den Hyperflächen $H = E \pm \Delta E/2$

$$\leadsto \quad S = k \log\left(Z_{\text{mikro}}\,\Delta E\right) = k \log\left(\frac{\Delta V_\Gamma(E,\Delta E)}{h^{3N}\,N!}\right) \qquad \text{(alternativ)}$$

ΔE muss hierbei endlich, aber hinreichend klein sein. Beide Formulierungen unterscheiden sich nur um eine Konstante. Die Entropie als Zustandsgrösse (Kennzeichnung eines Makrozustands $M = (E, \vec{x})$) hängt nur von wenigen thermodynamischen Zustandsvariablen ab, i.d.R.

$$S = S(E, V, N).$$

<u>Entropie des klassischen 2-Zustandssystems.</u>

Betrachte N Atome (Fehlstellen) in einer festen Matrix. Jedes Atom hat zwei Zustände mit Energie 0, ε. System charakterisiert durch Besetzungszahlen $\{n_i\}$, mit $n_i = 0, 1$ für Grund- & angeregten Zustand.

$$\text{Gesamtenergie} \quad \mathcal{H}(\{n_i\}) = \varepsilon \sum_{i=1}^{N} n_i \equiv \varepsilon N_1 \; : \; N_1 = \{\#\text{ angeregter Atome}\}$$

Kronecker

Makrozustand hat Energie E $\Rightarrow$ mikrokan. Wahrsch. ist $p(\{n_i\}) = \frac{1}{\Omega(E,N)}\,\delta_{H,E}$

$$\Omega = \left\{\begin{array}{l}\#\text{ Möglichkeiten}\\ N_1 \text{ angeregte Zustände}\\ \text{unter } N \text{ Atomen zu verteilen}\end{array}\right\} = \frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!} \quad \text{Binomialkoeffizient}$$

$$\Rightarrow S(E,N) = k \log \frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!} \underset{N_1, N \gg 1}{\overset{\text{Stirling}}{\approx}} -Nk\left(\frac{N_1}{N}\log\frac{N_1}{N} + \frac{N-N_1}{N}\log\frac{N-N_1}{N}\right)$$

$$= -Nk\left(\frac{E}{N\varepsilon}\log\frac{E}{N\varepsilon} + \left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)\log\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)\right)$$

Wir können aus dem Stat. Mech.-Formalismus auch Information über ein Atom erhalten, z.Bsp. die unbedingte Wahrsch., Atom 1 im angeregten Zustand zu finden:

$$\text{mit} \quad p(n_1) = \sum_{n_2,\dots,n_N} p(\{n_i\}) \underset{\substack{\text{unter } N-1\\ \text{Zust. verteilt}}}{\overset{\text{restl. } E}{=\!=}} \frac{\Omega(E - n_1\varepsilon, N-1)}{\Omega(E,N)}$$

$$\Rightarrow p(n_1 = 0) = \frac{\Omega(E\cancel{\#}, N-1)}{\Omega(E,N)} = \frac{(N-1)!}{N_1!\,(N-N_1-1)!} \cdot \frac{N_1!\,(N-N_1)!}{N!} = \frac{N-N_1}{N} = 1 - \frac{N_1}{N}$$

$$\Rightarrow p(n_1 = 1) = 1 - p(n_1 = 0) = \frac{N_1}{N} = \frac{E/\varepsilon}{N}.$$

Entropie des quantenmechanischen Ensembles.

$$S = -k \langle \log \hat{\varrho} \rangle = -k \,\mathrm{Sp}\, \hat{\varrho} \log \hat{\varrho}$$

Ist $W_n = \langle n | \hat{\varrho} | n \rangle$ die Wahrsch., in einem System des Ensembles den Zustand $|n\rangle$ der Basis $\{|n\rangle\}$ zu messen, dann ist

$$S = -k \sum_n \langle n | \hat{\varrho} \log \hat{\varrho} | n \rangle = -k \sum_n \langle n | \hat{\varrho} | n \rangle \langle n | \log \hat{\varrho} | n \rangle$$

$$= -k \sum \langle n | \hat{\varrho} | n \rangle \log \langle n | \hat{\varrho} | n \rangle = -k \sum W_n \log W_n$$

in direktem Bezug zur Shannon-Informationsentropie.

Entropie des QM mikrokanonischen Ensembles.

$$S = -k \,\mathrm{Sp}\, Z_{mikro}^{-1} \,\delta(\hat{H} - E) \log\left[Z_{mikro}^{-1} \,\delta(\hat{H} - E)\right]$$

Sind $|n\rangle$ Eigenfunktionen von $\hat{H}$:

$$S = -k \sum_n Z_{mikro}^{-1} \,\delta(E_n - E) \log Z_{mikro}^{-1} \overbrace{\delta(E_n - E)}^{=\delta(0)} \overset{\text{s.o.}}{=\!=} -k \log Z_{mikro}^{-1} \,\delta(0)$$

$$\Rightarrow \underline{S = k \log Z_{mikro}}.$$

Alternativ wieder $\delta(0)$ durch $1/\Delta E$ ersetzen $\Rightarrow$

$$Z_{mikro} \Delta E = \int_{E-\Delta E/2}^{E+\Delta E/2} Z_{mikro} \, dE = \Delta N_{Zustände}(E, \Delta E)$$

$$\rightsquigarrow S = -k \log \left(Z_{mikro}^{-1} (\Delta E)^{-1} \right) = k \log \Delta N_{Zustände}(E, \Delta E).$$

2.2. Makrozustände und Thermodynamik.

Es geht um die makroskopischen Eigenschaften von Vielteilcheneigenschaften.

Makrozustand und Zustandsvariablen.

Makroskop. System = thermodynamischer Limes: Freiheitsgrade f (Teilchenzahl N) $\to \infty$

$V \to$ divergiert so, dass Dichte $\varrho = N/V$ konstant bleibt.

Makrozustand M bezeichnet durch Zustandsgrößen (Energie, Teilchenzahl, Volumen ...).