Nichtgleichgewicht und H-Theorem.

Betrachte geschlossenes Quantensystem mit Mikrozuständen r, Eigenzustände zu $\hat{H}_0$ mit Eigenwert E_r. $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ beinhalte Störung $\hat{V} \rightsquigarrow$ Übergangswahrscheinlichkeit (s. QM):

$$W_{rr'} = \frac{\text{Wahrsch. für Übergang } r \to r'}{\text{Zeit}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle r|\hat{V}|r'\rangle|^2 \, \delta(E_r - E_{r'}) = W_{r'r}$$

P_r sei Wahrsch. dafür, dass sich das System in Zustand r befindet.

Mastergleichung:

$$\frac{dP_r(t)}{dt} = -\underbrace{\sum_{r'} W_{rr'} P_r}_{\text{System verlässt Zustand } r} + \underbrace{\sum_{r'} W_{r'r} P_{r'}}_{\text{System kommt aus Zustand } r'} = \sum_{r'} W_{rr'} (P_{r'} - P_r)$$

Betrachte $H(t) = \sum_r P_r \log P_r$ $\qquad \dot{P}_r \log P_r + \dot{P}_r = \dot{P}_r \log(e P_r)$

$$\Rightarrow \frac{dH}{dt} = \sum_r \left(\dot{P}_r \log P_r + \dot{P}_r\right) = \frac{1}{2}\left(\sum_r \dot{P}_r \log(eP_r) + \sum_{r'} \dot{P}_{r'} \log(eP_{r'})\right)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{r,r'} W_{rr'} (P_r - P_{r'}) \left(\log(eP_r) - \log(eP_{r'})\right)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{r,r'} \underbrace{W_{rr'} P_r}_{\geq 0} \underbrace{\left(1 - \frac{P_{r'}}{P_r}\right) \log\left(\frac{P_{r'}}{P_r}\right)}_{(1-x)\log x \leq 0 \;\forall\, x > 0}$$

$\Rightarrow \dfrac{dH(t)}{dt} \leq 0$ H-Theorem: hierdurch wird eine Zeitrichtung ausgezeichnet, die Mastergleichung ist nicht zeitumkehrinvariant!

Relation zur Entropie: $S = -k_B H = -k_B \sum_r P_r \log P_r$ für abgeschlossenes System

Gleichgewicht: $\dfrac{dH}{dt} = 0$, also H hat Minimum $\Rightarrow S$ ist maximal

$\dot{H} = 0$, wenn $P_r = P_{r'} \;\forall\, r, r'$ und somit $E_r = E_{r'}$: alle Mikrozustände gleichwahrscheinlich, in Einklang mit der Definition des mikrokanonischen Ensembles.

Herleitung einer solchen Mastergleichung? Starte mit Dichteoperator $\hat{\rho} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} |i\rangle\langle i| = \hat{\rho}(t)$

$\Rightarrow$ da $i\hbar \dfrac{\partial}{\partial t} |i\rangle = \hat{H} |i\rangle \Rightarrow i\hbar \dfrac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}(t)]$ von Neumann-Gl.

$\Rightarrow P_r(t) = \langle r|\hat{\rho}(t)|r\rangle$.