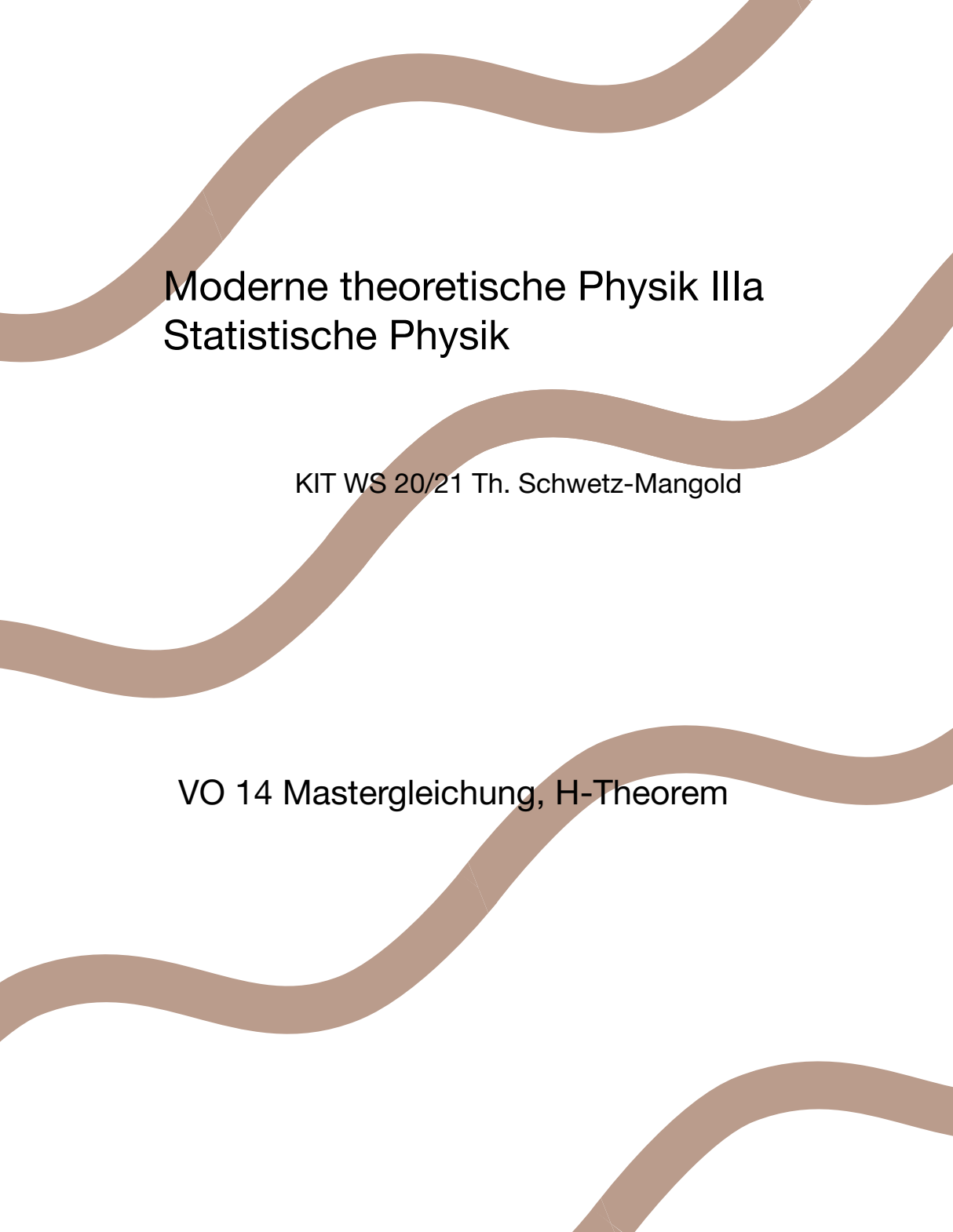


The background of the slide features four thick, wavy, brown lines that flow from the top left towards the bottom right, creating a sense of movement and depth.

Moderne theoretische Physik IIIa Statistische Physik

KIT WS 20/21 Th. Schwetz-Mangold

VO 14 Mastergleichung, H-Theorem

Annäherung ans Gleichgewicht

Mastergleichung

H-Theorem

-) „Erfahrungssatz“: abgeschlossenes System strebt ins Gleichgewicht
-) 2. HS: $\Delta S \geq 0$
-) Gleichgewichtszust.: Zust. maximaler S

ABER: fundamentalen Gesetze der mikroskopischen Bestandteile sind zeitumkehrinvariant

z.B.: Schrödinger-Gl.:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \hat{H} \psi(t)$$

$$t \rightarrow -t: -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(-t) = \hat{H} \psi(-t)$$

$$cc: \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(-t) = \hat{H} \psi^*(-t)$$

$\uparrow$ hermitisch

Observaben: hermitische Operatoren $\Rightarrow$
 nur von $|\psi|^2$ abhängig

$\Rightarrow$ wenn $\psi(t)$ Lsg. der Schrödinger-Gl.
 dann ist auch $\psi^*(-t)$ Lsg.

analog.: $\hat{S}(t) = \sum_n p_n(t) |\psi_n(t)\rangle \langle \psi_n(t)|$

$$\frac{d\hat{S}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{S}, \hat{H}] \quad \text{invariant unter } t \rightarrow -t, \text{ c.c.}$$

ebenso: Newtonsche Bewegungsgl.:
 $m\ddot{x}(t) = F$

Newton: DG 2. Ordnung in t

Schrödinger: DG 1. Ordnung, aber $i\frac{\partial}{\partial t}$
 + hermitische $\hat{H}$

$\Delta S \geq 0$ zeichnet Zeitrichtung aus!

Mastergleichung

betrachte abgeschlossenes Syst.

$$\hat{G} = \sum_n P_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n|$$

Abkürzung $|n\rangle \equiv |\psi_n\rangle$

$$E_n |n\rangle = \hat{H}_0 |n\rangle$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$$

" $\hat{V}$ " $\ll$ " $\hat{H}_0$ "

$\hat{V}$... kleine Störung, die Übergänge
 $n \rightarrow n'$ verursacht

$$\langle n | \hat{V} | n' \rangle \neq 0$$

$$\text{sei } \langle n | \hat{V} | n \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad W_{nn} = 0$$

1. Näherung in QM Störungstheorie „Fermi's Goldene Regel“

$$W_{nn'} = \frac{\text{Wahrscheinlichkeit } n \rightarrow n'}{\text{Zeit}}$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | \hat{V} | n' \rangle|^2 \underbrace{\delta(E_n - E_{n'})}_{\text{Energieerhaltung}}$$

in dieser Näherung: $W_{nn'} = W_{n'n}$

Zeitentwicklung der $P_n(t) = \langle n | \hat{S} | n \rangle$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{S}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{S}] \quad \Leftrightarrow$$

$$\hat{S}(t+dt) = e^{-iHdt/\hbar} \hat{S}(t) e^{iHdt/\hbar}$$

$$P_n(t+dt) = \langle n | \hat{S}(t+dt) | n \rangle$$

$$P_r(t+dt) =$$

$$\sum_{s,s'} \langle r | e^{-iHdt/\hbar} | s \rangle \mathcal{G}_{ss'} \langle s' | e^{iHdt/\hbar} | r \rangle$$


mit $\mathcal{G}_{ss'} \equiv \langle s | \hat{G} | s' \rangle$, $\sum_s |s\rangle \langle s| = 1$

Anm.: makroskop. System, Summe
über $s, s' \sim 10^{24}$ Terme $\Rightarrow$
komplexe Phasen mitteln sich zu null
 $\Rightarrow$ Phaseninformation geht verloren

$$\Rightarrow P_r(t+dt) \approx \sum_s |\langle r | e^{-iHdt/\hbar} | s \rangle|^2 P_s(t)$$

Inf. nicht vollständig // Rest-WW mit
Umgebung: reiner Zust. $\rightarrow$ gemischter
Zust.: $\mathcal{G}_{ss'}$ diagonal

in QM Störungstheorie mit $H = H_0 + V$

gilt:

$$|\langle r | e^{-iH_0 dt/\hbar} | s \rangle|^2 = W_{rs} dt$$

Fermi's
goldene Regel

$$P_r(1+dt) = \sum_s W_{rs} P_s dt$$

es gilt: $\sum_s W_{rs} dt = \sum_s |\langle r | e^{-iH_0 dt/\hbar} | s \rangle|^2$

$$= \sum_s \langle r | e^{-iH_0 dt/\hbar} | s \rangle \langle s | e^{iH_0 dt/\hbar} | r \rangle = 1$$

$$\downarrow$$
$$\sum_s |s\rangle \langle s| = 1$$

$$\frac{dP_r}{dt} = \frac{P_r(1+dt) - P_r(1)}{dt} = \sum_s W_{rs} P_s - \sum_s W_{rs} P_r$$

$$\frac{dP_r}{dt} = \sum_{s \neq r} W_{rs} (P_s - P_r)$$

Master =
gleichung

$$W_{rs} = W_{sr} :$$

$$\dot{P}_r = \underbrace{\sum_{s \neq r} P_s W_{sr}}_{\text{Rate für } s \rightarrow r} - \sum_{s \neq r} P_r W_{rs} \quad r \rightarrow s$$

Mastergleichung verletzt Zeitumkehrinvar.!

- > MGL.: DG 1. Ordnung in t , reel
- > wenn $P_r(t)$ Lsg ist, dann ist $P_r(-t)$ i. d. keine Lsg.!
- > DG für Wahrscheinlichkeiten,
nicht für Amplituden (Phaseninformation ist verlorengegangen)

Def.: $W_{rr} \equiv - \sum_{s \neq r} W_{rs} \quad , \quad \sum_s W_{rs} = 0$

$\Rightarrow$ MGL.: $\dot{P}_r = \sum_s W_{rs} P_s$

von Neumann Entropie

$$S = -k \sum_r P_r \ln P_r$$

$$\frac{dS}{dt} = -k \sum_r \dot{P}_r (\ln P_r + 1) =$$

MGE.

$$= -k \sum_{r,s} W_{rs} P_s (\ln P_r + 1)$$

$$= -k \left[\sum_r W_{rr} P_r \ln P_r + \sum_{r,s \neq r} W_{rs} P_s \ln P_r \right]$$

$$= -k \sum_{r,s \neq r} W_{rs} \ln P_r (P_s - P_r)$$

$$r \leftrightarrow s, W_{rs} = W_{sr}$$

$$= -\frac{k}{2} \sum_{r,s \neq r} W_{rs} \left[(P_s - P_r) \ln P_r + (P_r - P_s) \ln P_s \right]$$

$$= -\frac{k}{2} \sum_{r,s \neq r} W_{rs} (P_s - P_r) \ln \frac{P_r}{P_s} \geq 0$$

≤ 0

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dS}{dt} \geq 0} \quad 2. \text{MS}$$

"H-Theorem"

$$(H = - \sum_r P_r \ln P_r)$$

Gleichgewichtslösung d. Mastergl.:

$$\dot{P}_r = \sum_{s \neq r} W_{rs} (P_s - P_r) \rightarrow \dot{P}_r = 0$$

hinreichende Bedingung:

$$P_r W_{rs} = P_s W_{sr} \quad \text{"detailliertes Gleichgew."}$$

Wahrscheinlichkeit $r \rightarrow s$ gleich $s \rightarrow r$

$\Rightarrow$ erfüllt für $P_r = \text{const.}$ (u.a. von r)

$\Rightarrow$ Fundamentalpostulat $\rightarrow$
Gleichgewichtslsg. d. MGE.

Annäherung aus Gleichgewicht

W_{rs} : reell, symmetrisch,
negativ definit

für bel. x_r :

$$\sum_{r,s} x_r W_{rs} x_s = \underbrace{\sum_r W_{rr} x_r^2} + \sum_{r,s \neq r} W_{rs} x_r x_s$$

$$- \sum_{r,s \neq r} W_{rs} x_r^2 = - \frac{1}{2} \sum_{r,s \neq r} W_{rs} (x_r^2 + x_s^2)$$

$$= - \frac{1}{2} \sum_{r,s \neq r} W_{rs} (x_r - x_s)^2 \leq 0$$

↑
 ≥ 0 für $r \neq s$

$\Rightarrow$ Eigenwerte von W_{rs} sind ≤ 0

$\exists$ Eigenvektor $v^{(0)}$ mit Eigenwert $\lambda^{(0)} = 0$

Beweis:

$$v^{(0)} \propto \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\sum_s W_{rs} v_s^{(0)} \propto \sum_s W_{rs} = 0$$

Normierung: $v^{(0)} = \frac{1}{\mathcal{N}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix}$

↗

mikrokanonische Zustandssumme $\hat{=}$
Anzahl aller zugänglichen Zust.

Matrixschreibweise:

$$W v^{(n)} = \lambda^{(n)} v^{(n)}, \quad \lambda^{(0)} = 0$$

$$\lambda^{(n)} < 0 \quad \text{für} \quad n \geq 1$$

Mastergleichung: $\dot{P} = W P$

Lsg.: $P(1) = \sum_{n=0}^{N-1} v^{(n)} e^{\lambda^{(n)}} A$

$$= v^{(0)} + \sum_{n=1}^{N-1} v^{(n)} e^{\lambda^{(n)}} A$$

$$\lambda^{(n)} < 0 \text{ für } n \geq 1 : e^{\lambda^{(n)} t} \rightarrow 0 \text{ für } t \rightarrow \infty$$

$\lambda^{(n)} \propto \hat{V} \rightarrow$ beschreiben Annäherung
an das Gleichgewicht

$$\text{für } t \rightarrow \infty : P(t) \rightarrow v^{(0)} = \frac{1}{\mathcal{N}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \text{FP} \quad P_n(t \rightarrow \infty) = \frac{1}{\mathcal{N}}$$

FP folgt aus Mastergleichung für
abgeschlossenes System

Verallgemeinerung zu System in Kontakt
mit Wärmebad: (s. z.B. Grinnus)

kann zeigen, dass das kanonische
Ensemble: $P_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}$, $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$

ist Gleichgewichtslösung der Mastergl.