H-Theorem

נתונה מערכת סגורה, ולה סט של מצבים מיקרוסקופיים זמינים: $\left|\alpha\right\rangle,\quad \alpha=1,\ldots,\Gamma$. המערכת אינה בהכרח בשיווי משקל תרמודינמי, וההסתברות למצוא אותה במצב α תלויה בזמן, $P_\alpha(t)$.
נגדיר פונקצית אנטרופיה תלויה בזמן על-פי הגדרתו של גיבס:

$$S(t)\equiv -k_\mathrm{B}\sum_\alpha P_\alpha(t)\ln[P_\alpha(t)] \qquad (1)$$

נוכיח כי $\frac{dS}{dt}\geq 0$, כלומר האנטרופיה לפי הגדרה זו אינה יורדת עם הזמן.
נגזור את משוואה (1) לפי הזמן:

$$\frac{dS}{dt}=-k_\mathrm{B}\left(\sum_\alpha \frac{dP_\alpha}{dt}\ln P_\alpha+\sum_\alpha \frac{dP_\alpha}{dt}\right) \qquad (2)$$

האיבר השני בסוגריים מתאפס בגלל הנרמול של פונקצית ההתפלגות, המתקיים בכל זמן:

$$\sum_\alpha \frac{dP_\alpha}{dt}=\frac{d}{dt}\sum_\alpha P_\alpha=\frac{d}{dt}1=0 \qquad (3)$$

עבור הגודל dP_α/dt אפשר לכתוב משוואת מאסטר, האומרת כי ההסתברות למצוא את המערכת במצב α יכולה להשתנות רק באחת משתי האפשרויות הבאות: או שהמערכת היתה אינטרוול זמן אינפיניטסימלי לפני כן במצב כלשהו β ואז עברה למצב α (דבר שיגדיל את P_α); או שהמערכת היתה אינטרוול זמן אינפיניטסימלי לפני כן במצב α ואז עברה למצב כלשהו β (דבר שיפחית את P_α):

$$\frac{dP_\alpha}{dt}=\sum_\beta T_{\alpha\beta}P_\beta-\sum_\beta T_{\beta\alpha}P_\alpha \qquad (4)$$

במשוואה (4) $T_{\alpha\beta}$ היא צפיפות ההסתברות ליחידת זמן לעבור ממצב β למצב α (דהיינו, קצב המעבר). במערכת קוונטית סגורה (עם המילטוניאן הרמיטי) ההסתברות לעבור בין שני מצבים שווה בשני הכיוונים, כלומר מטריצת המעברים $T_{\alpha\beta}$ סימטרית, $T_{\alpha\beta}=T_{\beta\alpha}$. לכן:

$$\frac{dP_\alpha}{dt}=\sum_\beta T_{\alpha\beta}(P_\beta-P_\alpha) \qquad (5)$$

נציב חזרה במשוואה (2):

$$\frac{dS}{dt}=-k_\mathrm{B}\sum_\alpha \frac{dP_\alpha}{dt}\ln P_\alpha=-k_\mathrm{B}\sum_{\alpha,\beta}T_{\alpha\beta}(P_\beta-P_\alpha)\ln P_\alpha=-k_\mathrm{B}\sum_{\alpha,\beta}T_{\alpha\beta}(P_\alpha-P_\beta)\ln P_\beta \qquad (6)$$

הסכימה בשני הביטויים האחרונים היא כפולה, והם שווים בשל החלפת משתני הסכימה ושימוש בסימטריה של T. אגף שמאל שווה, אפוא, גם למחצית סכומם של שני הביטויים האלה. מכאן אנו מקבלים:

$$\frac{dS}{dt}=\frac{1}{2}k_\mathrm{B}\sum_{\alpha,\beta}T_{\alpha\beta}(P_\alpha-P_\beta)(\ln P_\alpha-\ln P_\beta) \qquad (7)$$

קל לראות שכל אחד מן המחוברים בסכום הוא אי-שלילי: איברי T מציינים הסתברויות ליחידת זמן (קצבים) ולכן אינם שליליים; לשני האיברים בסוגריים יש אותו הסימן, ולכן מכפלתם היא אי-שלילית. אם כך, $\frac{dS}{dt}\geq 0$. מש"ל.

שימו לב, כי מאחר שכל האיברים בסכום הם אי-שליליים, האפשרות היחידה לכך שהסכום כולו יתאפס הוא שכל איבריו יתאפסו, וזה יקרה אם ההתפלגות היא אחידה. אנו מקבלים את "ההנחה היסודית": בשיווי משקל (כלומר, כאשר $\frac{dS}{dt}=0$), האנטרופיה מגיעה למקסימום, והמערכת נמצאת בהסתברות שווה בכל אחד מן המצבים המיקרוסקופיים הזמינים.