

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

**L'entropia come misura di entanglement e
connessione tra micro-reversibilità e
macro-irreversibilità**

Relatore:

Prof. Francesco Ravanini

Presentata da:

Leonardo Iannella

Anno Accademico 2018/2019

Sommario

Il lavoro proposto ha l'obiettivo di dedurre la teoria termodinamica a partire dalla dinamica attraverso gli strumenti della meccanica statistica, risolvendo l'apparente contrasto tra la micro-reversibilità e la macro-irreversibilità. Si approfondirà il concetto di entropia, sino all'introduzione del fenomeno dell'entanglement e del concetto di entropia di entanglement.

Indice

0.1	Introduzione	2
1	Dalla Termodinamica alla Meccanica Statistica	3
1.1	Il secondo principio della Termodinamica	3
1.2	Entropia di Clausius	3
1.3	La micro-reversibilità e la macro-irreversibilità	5
2	La meccanica statistica classica	6
2.1	L'ensemble di Gibbs	6
2.2	I postulati della meccanica statistica classica	8
2.3	L'entropia come connessione tra la dinamica e la termodinamica	10
2.4	Entropia di Boltzmann: regola del conteggio corretto	14
3	La meccanica statistica quantistica	20
3.1	I postulati della meccanica statistica quantistica	20
3.2	La matrice densità	22
3.3	L'entropia in termini di matrice densità	23
4	L'entanglement quantistico	25
4.1	Il fenomeno dell'entanglement	25
4.2	L'entropia di Von Neumann	27
4.3	L'entropia di entanglement	28
4.4	Il paradosso EPR	30
	Bibliografia	34

0.1 Introduzione

Il concetto di Entropia ebbe la sua origine nel contesto della Termodinamica classica, nel periodo in cui l'interesse verteva sullo studio delle condizioni sotto cui il calore può essere convertito in lavoro. Tali studi portarono al primo principio della Termodinamica che è essenzialmente una legge di conservazione dell'energia nelle sue varie forme (elettrica, termica, ecc.) che vale per qualsiasi sistema indipendentemente dalla trasformazione che agisce su esso. Il primo principio sancisce il fatto sperimentale che il calore ed il lavoro possono trasformarsi l'uno nell'altro e che in ogni sistema si può definire una quantità che dipende solo dallo stato in cui si trova il sistema stesso e che resta costante in seguito ad una trasformazione che non coinvolge l'ambiente esterno. Per esperienza sappiamo che ci sono processi che, pur obbedendo alla legge di conservazione dell'energia, non sono mai avvenuti. Ad esempio non si è mai visto fluire del calore spontaneamente da un corpo più freddo ad uno più caldo oppure un sasso appoggiato sul pavimento raffreddarsi spontaneamente compiendo un salto verso il soffitto. Tali processi non violano il primo principio. Lo scopo della seconda legge è, infatti, quello di incorporare tali fenomeni all'interno della Termodinamica. Essa può essere formulata tramite due enunciati equivalenti (enunciato di Kelvin e enunciato di Clausius) che mettono in risalto il fatto che i processi che avvengono spontaneamente in natura seguono una certa direzione, ossia sono irreversibili. Tramite il secondo principio ed il teorema di Clausius è possibile definire una funzione di stato, l'entropia. Una prima proprietà di tale funzione di stato, per come è stata appena definita, è che non decresce mai in un sistema termicamente isolato. Emerge, dunque, una differenza sostanziale tra un sistema termodinamico macroscopico ed un sistema dinamico microscopico. La dinamica, infatti, è invariante per inversione temporale e non segue una direzione prestabilita (si parla di micro-reversibilità), la termodinamica, invece, sembra governata da processi che hanno una direzione privilegiata (si parla di macro-irreversibilità). Tuttavia, è possibile conciliare questi due aspetti contrastanti attraverso gli strumenti della meccanica statistica, mostrando dove entra in gioco l'irreversibilità per un sistema termodinamico macroscopico e come, in linea di principio, tale irreversibilità sia semplicemente un qualcosa di estremamente probabile, ma non l'unico comportamento possibile. Allo scopo, nel secondo capitolo, vengono introdotti i concetti chiave ed i postulati della meccanica statistica classica partendo dal concetto di ensemble di Gibbs e dalla dimostrazione del teorema di Liouville, per arrivare alla definizione di entropia in un ensemble microcanonico e alla regola del conteggio corretto di Boltzmann. Nel terzo capitolo, invece, viene trattata la meccanica statistica quantistica introducendone i postulati, l'importante concetto di matrice densità e l'entropia in termini di matrice densità.

Infine, nel quarto ed ultimo capitolo, viene introdotto il concetto di entanglement, mostrando gli stati che presentano tale fenomeno, per poi definire l'entropia di Von Neumann e l'entropia di Entanglement e concludere col paradosso che da esso ha preso vita, ovvero il paradosso EPR.

Capitolo 1

Dalla Termodinamica alla Meccanica Statistica

1.1 Il secondo principio della Termodinamica

Il secondo principio della Termodinamica viene introdotto per incorporare all'interno della teoria Termodinamica tutta una serie di fenomeni che, pur non violando la legge di conservazione dell'energia, non sono mai stati osservati. In generale si osserva che tutti i processi che avvengono in maniera spontanea in natura hanno una particolare direzione, ossia sono irreversibili. Vi sono due formulazioni equivalenti.

Enunciato di Kelvin. Non esiste trasformazione termodinamica il cui *solo* effetto sia quello di estrarre una certa quantità di calore da un dato serbatoio termico e di convertirla interamente in lavoro.

Enunciato di Clausius. Non esiste trasformazione termodinamica il cui *solo* effetto sia quello di estrarre una certa quantità di calore da un serbatoio più freddo e di trasferirla in un serbatoio più caldo.

In entrambi gli enunciati la parola chiave è *solo*. Ad esempio se un gas si è espanso reversibilmente e isotermicamente, ha compiuto del lavoro. Dato che in questo processo la variazione di energia interna è nulla, il lavoro compiuto è uguale al calore assorbito dal gas durante l'espansione. Ciò sembra violare la seconda legge in quanto una certa quantità di calore è stata convertita interamente in lavoro. In realtà questo non è il solo effetto della trasformazione perché il gas occupa un volume più ampio nello stato finale.

1.2 Entropia di Clausius

Il secondo principio della Termodinamica ci permette di definire una funzione di stato S , l'entropia. Ciò è possibile grazie al seguente teorema.

Teorema 1.2.1 (Teorema di Clausius). *In ogni trasformazione ciclica, durante la quale la temperatura è definita, vale la seguente disuguaglianza:*

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

dove l'integrale è calcolato su un ciclo della trasformazione. Se la trasformazione è reversibile, allora vale l'uguaglianza.

Corollario 1.2.1. *Per una trasformazione reversibile, l'integrale*

$$\oint \frac{dQ}{T}$$

è indipendente dal cammino della trasformazione e dipende soltanto dagli stati iniziale e finale.

A questo punto possiamo definire l'entropia S come una funzione di stato tale che l'entropia $S(A)$, per ogni stato A , è pari a:

$$S(A) \equiv \int_O^A \frac{dQ}{T}$$

dove O è uno stato di riferimento e dove il cammino di integrazione è un qualsiasi cammino reversibile che congiunge O ad A . Notiamo, dunque, che l'entropia è definita a meno di una costante additiva, mentre è completamente definita la differenza di entropia tra due stati:

$$S(A) - S(B) = \int_B^A \frac{dQ}{T}$$

Da questa formula deduciamo che, in ogni trasformazione infinitesima reversibile, la variazione di entropia è:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Siamo ora in grado di evidenziare due importanti proprietà dell'entropia.

1. Per una trasformazione arbitraria si ha:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A)$$

Vale l'uguaglianza se la trasformazione è reversibile.

2. L'entropia di un sistema termicamente isolato non decresce mai. Un tale sistema, infatti, non può scambiare calore con l'ambiente esterno quindi $dQ = 0$ per ogni trasformazione e, per la precedente proprietà, abbiamo infine:

$$S(B) - S(A) \geq 0$$

Vale l'uguaglianza se la trasformazione è reversibile.

Una conseguenza immediata dell'ultima proprietà (che apre numerosi spunti di riflessione) è che lo stato di equilibrio per un sistema termicamente isolato è lo stato di massima entropia compatibile coi vincoli esterni. Consideriamo ad esempio l'Entropia dell'universo che è un sistema isolato. Essa non può mai decrescere e, anzi, è in costante crescita se pensiamo al fatto che l'universo non è immutabile e che gran parte dei cambiamenti sono irreversibili.

1.3 La micro-reversibilità e la macro-irreversibilità

Il secondo principio della termodinamica introduce quindi una distinzione tra processi reversibili e processi irreversibili. Una trasformazione irreversibile è una trasformazione spontanea e, in effetti, l'irreversibilità segnala il passaggio da uno stato di non equilibrio ad uno di equilibrio termodinamico nel quale lo stato non dipende dal tempo. Una trasformazione reversibile è, invece, un limite ideale in cui il sistema viene condotto da uno stato iniziale ad uno finale solo attraverso stati di equilibrio termodinamico. Il concetto di equilibrio termodinamico è molto diverso da quello di equilibrio dinamico. Innanzitutto l'invarianza temporale dello stato termodinamico non implica una immobilità del sistema: si pensi, ad esempio, al moto Browniano che rivela movimenti microscopici caotici e impulsivi all'interno di un liquido in perfetto equilibrio termico. Tali movimenti microscopici sono rilevati da una osservazione ottica e non da una misura termodinamica. Si è, quindi, portati a pensare che una misura termodinamica di un sistema macroscopico trascura determinati dettagli dinamici e una diretta conseguenza di ciò è che uno stato di equilibrio termodinamico finale può essere raggiunto da un altro stato qualsiasi, senza conservare alcuna memoria di quello iniziale. Tale comportamento delle trasformazioni termodinamiche viene definito col nome di *macro-irreversibilità* in netto contrasto con il comportamento di un sistema dinamico dove uno stato finale può essere raggiunto soltanto da quelli che giacciono su una certa traiettoria dello spazio delle fasi, univocamente determinata, il che dà la possibilità di ripercorrere indietro nel tempo ogni traiettoria riportando il sistema dallo stato finale a quello iniziale. Ciò viene definito come *micro-reversibilità*. In realtà l'apparente contraddizione tra il comportamento macroscopico e quello microscopico può essere eliminata in termini statistici mostrando che, in linea di principio, la reversibilità di un processo macroscopico è possibile, ma molto improbabile.

Capitolo 2

La meccanica statistica classica

La meccanica statistica si occupa delle proprietà della materia all'equilibrio. Lo scopo di tale teoria è quello di dedurre tutte le proprietà di un sistema molecolare macroscopico dalle leggi della dinamica molecolare. Essa è in grado di dire quale è la situazione di equilibrio di un sistema dato, ma non come si arriva a tale situazione, né se un sistema possa mai essere trovato all'equilibrio.

2.1 L'ensemble di Gibbs

Si consideri un sistema composto da N molecole, lo stato del sistema può essere descritto dalle $3N$ coordinate canoniche q_1, \dots, q_{3N} e dai rispettivi momenti coniugati p_1, \dots, p_{3N} . Lo spazio $6N$ -dimensionale generato da (p_i, q_i) è chiamato spazio Γ o spazio delle fasi del sistema. Un punto dello spazio Γ rappresenta uno stato dell'intero sistema di N molecole. È facile intuire che un numero di stati molto grande del sistema corrisponde ad una data condizione macroscopica del sistema stesso. Per mezzo di misurazioni macroscopiche non si è in grado di distinguere due sistemi che si trovano in stati differenti (corrispondenti a due punti distinti dello spazio delle fasi), ma che rispettano le stesse condizioni macroscopiche. Di conseguenza, quando si parla di un sistema sottoposto a certe condizioni macroscopiche, non ci si riferisce ad un singolo stato, ma ad un numero molto grande di stati. Ciò significa che ci si riferisce non ad un singolo sistema, ma ad una collezione di sistemi identici in composizione ma esistenti in stati diversi. Tale collezione di sistemi viene chiamata ensemble, geometricamente rappresentata nello spazio Γ da una distribuzione di punti. L'ensemble può essere descritto da una funzione densità $\rho(p, q, t)$, in cui (p, q) è un'abbreviazione di $(p_1, \dots, p_{3N}; q_1, \dots, q_{3N})$, definita in modo tale che

$$\rho(p, q, t) d^{3N} p d^{3N} q \quad (2.1)$$

sia il numero di punti che al tempo t sono contenuti nell'elemento infinitesimo di volume $d^{3N}p d^{3N}q$ dello spazio Γ , centrato attorno al punto (p, q) . Occorre sottolineare il fatto che i costituenti di un ensemble sono copie astratte di un sistema e non interagiscono tra loro. Data la funzione di densità ad un certo tempo t , i valori successivi sono determinati dalla dinamica molecolare. Sia, infatti, $H(p_1, \dots, p_{3N}; q_1, \dots, q_{3N})$ la hamiltoniana di un sistema dell'ensemble. Le equazioni del moto sono date da

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i = 1, \dots, 3N) \quad (2.2)$$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (i = 1, \dots, 3N) \quad (2.3)$$

Queste equazioni descrivono come si muoverà un punto rappresentativo nello spazio Γ con il procedere del tempo. È utile dimostrare il seguente teorema.

Teorema 2.1.1 (Teorema di Liouville).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = 0 \quad (2.4)$$

Dimostrazione. Poiché il numero totale di sistemi in un ensemble è conservato, il numero di punti rappresentativi che escono da una qualsiasi porzione di volume in Γ per secondo, deve essere uguale al tasso di decrescita del numero di punti rappresentativi nel volume stesso. Sia ω un volume arbitrario nello spazio Γ e sia S la sua superficie. Se si indica con \mathbf{v} il vettore $6N$ -dimensionale le cui componenti sono

$$\mathbf{v} = (\dot{p}_1, \dots, \dot{p}_{3N}; \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N})$$

ed \mathbf{n} il vettore localmente normale alla superficie S , allora

$$-\frac{d}{dt} \int_{\omega} d\omega \rho = \int_S dS \mathbf{n} \cdot \mathbf{v} \rho \quad (2.5)$$

Con l'aiuto del teorema della divergenza nello spazio $6N$ -dimensionale, si può convertire quanto si è appena scritto nell'equazione in

$$\int_{\omega} d\omega \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}\rho) \right] = 0 \quad (2.6)$$

in cui ∇ è l'operatore gradiente $6N$ -dimensionale:

$$\nabla \equiv \left(\frac{\partial}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_{3N}}; \frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_{3N}} \right)$$

Poiché ω è un valore arbitrario, l'integrando della (2.6) deve annullarsi identicamente. Quindi si ha

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{v}\rho) = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial(\dot{p}_i \rho)}{\partial p_i} + \frac{\partial(\dot{q}_i \rho)}{\partial q_i} \right] = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) + \sum_{i=1}^{3N} \rho \left(\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right)$$

In base alle equazioni del moto (2.2) e (2.3) si ha

$$\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = 0 \quad (i = 1, \dots, 3N)$$

A questo punto si ottiene

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right)$$

□

Il teorema di Liouville è equivalente alla seguente affermazione

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (2.7)$$

poiché, in base alle equazioni del moto, p_i e q_i sono funzioni del tempo. Dunque la funzione densità di un ensemble si mantiene costante per tutto il tempo.

2.2 I postulati della meccanica statistica classica

Si consideri un sistema classico composto da un numero N molto grande di molecole racchiuse in un volume V . Valori tipici sono

$$N \approx 10^{23} \quad \text{molecole}$$

$$V \approx 10^{23} \quad \text{volumi molecolari}$$

Dal momento che si tratta di numeri molto grandi, conviene utilizzare il limite termodinamico

$$N \rightarrow \infty$$

$$V \rightarrow \infty$$

$$\frac{V}{N} = v$$

dove il volume specifico v è un numero finito dato. Il sistema verrà considerato isolato in modo da pensare l'energia come una costante del moto. Chiaramente questo è un limite ideale in quanto in natura non esiste un sistema perfettamente isolato, già solo il fatto di poter fare delle misure implica qualche interazione col mondo esterno. In ogni caso, se queste interazioni sono molto deboli, potremo considerare l'energia pressoché costante. Uno stato del sistema è completamente ed univocamente determinato dalle $3N$ coordinate canoniche q_1, \dots, q_{3N} e dai $3N$ momenti coniugati p_1, \dots, p_{3N} che generano lo spazio $6N$ -dimensionale Γ . La dinamica è governata dalla hamiltoniana $H(p, q)$ le cui equazioni canoniche sono date dalla (2.2) e dalla (2.3). Il luogo geometrico dei punti di Γ che soddisfano la condizione $H(p, q) = E$ è una superficie detta la superficie di energia E . Essendo l'energia del sistema conservata per definizione, la traiettoria descritta dal punto rappresentativo nello spazio Γ nel corso della sua evoluzione nel tempo sta sempre sulla stessa superficie di energia. Come ribadito più volte, di un sistema macroscopico non si hanno mezzi per accertare lo stato del sistema ad ogni istante di tempo. Si richiede semplicemente che il sistema abbia N molecole, un volume V ed un'energia compresa tra E ed $E + \Delta$. Tale situazione è soddisfatta da un numero grandissimo di stati e quindi è possibile ricondursi al concetto di ensemble di Gibbs definito sopra. Poiché si è interessati alla situazione di equilibrio, tutte le considerazioni si limiteranno a quegli ensemble la cui funzione di densità non dipenda esplicitamente dal tempo e che dipenda da (p, q) solo attraverso la hamiltoniana, ovvero

$$\rho(p, q) = \rho'(H(p, q)) \quad (2.8)$$

Inoltre ricordando il teorema di Liouville si ha che l'ensemble descritto dalla funzione di densità $\rho(p, q)$ è lo stesso in ogni istante di tempo. A questo punto è opportuno introdurre il seguente postulato su cui si basa la meccanica statistica classica.

Postulato della uguale probabilità a priori. Quando un sistema macroscopico è in equilibrio termodinamico, il suo stato può essere con uguale probabilità ognuno di quelli che soddisfano le condizioni macroscopiche del sistema.

Questo postulato implica che in equilibrio termodinamico il sistema in esame appartiene ad un ensemble, detto ensemble microcanonico, con funzione di densità

$$\rho(p, q) = \begin{cases} \text{cost.} & \text{se } E < H(p, q) < E + \Delta \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (2.9)$$

Chiaramente tutti i membri dell'ensemble hanno uguale numero di particelle ed uguale volume. È utile notare il fatto che se $f(p, q)$ è una proprietà misurabile del sistema, quando il sistema è in equilibrio, il suo valore osservato deve essere una media di $f(p, q)$ stesso sull'ensemble microcanonico. Una conseguenza del postulato della uguale probabilità a priori è che tutti i modi di mediare devono portare sostanzialmente alla stessa risposta. Comunemente si introducono due tipi di valor medio: il valore più probabile e la media sull'ensemble. Il valore più probabile di $f(p, q)$ è il valore di $f(p, q)$ posseduto dal

maggior numero di sistemi dell'ensemble. La media sull'ensemble di $f(p, q)$, invece, è definita da

$$\langle f \rangle \equiv \frac{\int d^{3N}p d^{3N}q f(p, q) \rho(p, q)}{\int d^{3N}p d^{3N}q \rho(p, q)} \quad (2.10)$$

La media sull'ensemble ed il valore più probabile sono quasi uguali se la deviazione quadratica media è piccola, ossia se vale

$$\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2} \ll 1 \quad (2.11)$$

Se questa condizione non fosse soddisfatta non ci sarebbe un modo per stabilire univocamente come calcolare il valore osservato di f . Tuttavia, in tutti i casi fisici, si ha che le deviazioni quadratiche medie sono dell'ordine di $\frac{1}{N}$, per cui nel limite $N \rightarrow \infty$ la media sull'ensemble ed il valore più probabile coincidono.

2.3 L'entropia come connessione tra la dinamica e la termodinamica

In un ensemble microcanonico ogni sistema ha N molecole, un volume V ed una energia compresa tra E e $E + \Delta$. Sia $\Gamma(E)$ il volume occupato nello spazio Γ dall'ensemble microcanonico. Si ha

$$\Gamma(E) \equiv \int_{E < H(p, q) < E + \Delta} d^{3N}p d^{3N}q \quad (2.12)$$

Sia $\Sigma(E)$ il volume nello spazio Γ delimitato dalla superficie di energia E

$$\Sigma(E) = \int_{H(p, q) < E} d^{3N}p d^{3N}q \quad (2.13)$$

Si ha che

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E) \quad (2.14)$$

Se Δ è piccola in modo tale da avere $\Delta \ll E$, allora

$$\Gamma(E) = \omega(E) \Delta \quad (2.15)$$

dove $\omega(E)$ è la densità degli stati del sistema all'energia E ed è definita dalla seguente equazione

$$\omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \quad (2.16)$$

A questo punto l'entropia viene definita come

$$S(E, V) \equiv k \log \Gamma(E) \quad (2.17)$$

dove k è una costante universale che risulterà essere la costante di Boltzmann. Occorre ora giustificare tale definizione dimostrando che l'entropia, così definita, soddisfa tutte le proprietà della funzione entropia in termodinamica. Ossia occorre dimostrare che:

- (a) S è una quantità estensiva: se un sistema è composto da due sottosistemi le cui entropie sono rispettivamente S_1 e S_2 , allora, per sottosistemi sufficientemente grandi, l'entropia del sistema totale è $S_1 + S_2$.
- (b) S soddisfa le proprietà richieste all'entropia dalla seconda legge della termodinamica.

Dimostrazione. (a) Si immagini il sistema suddiviso in due sottosistemi aventi rispettivamente N_1 e N_2 particelle e di volume V_1 e V_2 . L'energia di interazione molecolare tra i due sottosistemi è trascurabile rispetto all'energia totale di ogni sottosistema se il potenziale intermolecolare ha raggio d'azione finito e se il rapporto superficie su volume di ogni sottosistema è trascurabilmente piccolo. Di conseguenza si può utilizzare l'hamiltoniana del sistema composto come somma delle hamiltoniane dei singoli sottosistemi:

$$H(p, q) = H_1(p_1, q_1) + H_2(p_2, q_2) \quad (2.18)$$

dove (p_1, q_1) e (p_2, q_2) indicano rispettivamente le coordinate e gli impulsi delle particelle contenute nei due sottosistemi. Si immagini i due sottosistemi isolati l'uno dall'altro e che l'energia del primo sia compresa tra E_1 e $E_1 + \Delta$, mentre quella del secondo tra E_2 e $E_2 + \Delta$. Le entropie dei due sottosistemi saranno allora

$$S_1(E_1, V_1) = k \log \Gamma_1(E_1)$$

$$S_2(E_2, V_2) = k \log \Gamma_2(E_2)$$

dove $\Gamma_1(E_1)$ e $\Gamma_2(E_2)$ sono i volumi occupati dai due ensemble nei rispettivi spazi Γ , rappresentati in figura (2.1) dai volumi delle zone tratteggiate comprese tra due successive superfici di energia differenti per un'energia Δ .

Si prenda ora in esame l'ensemble microcanonico del sistema composto, formato dai due sottosistemi con energia compresa tra E e $E + 2\Delta$. Tale ensemble contiene tutte le copie del sistema composto per cui

- (1) le N_1 particelle, aventi impulsi e coordinate (p_1, q_1) , sono contenute nel volume V_1 ;

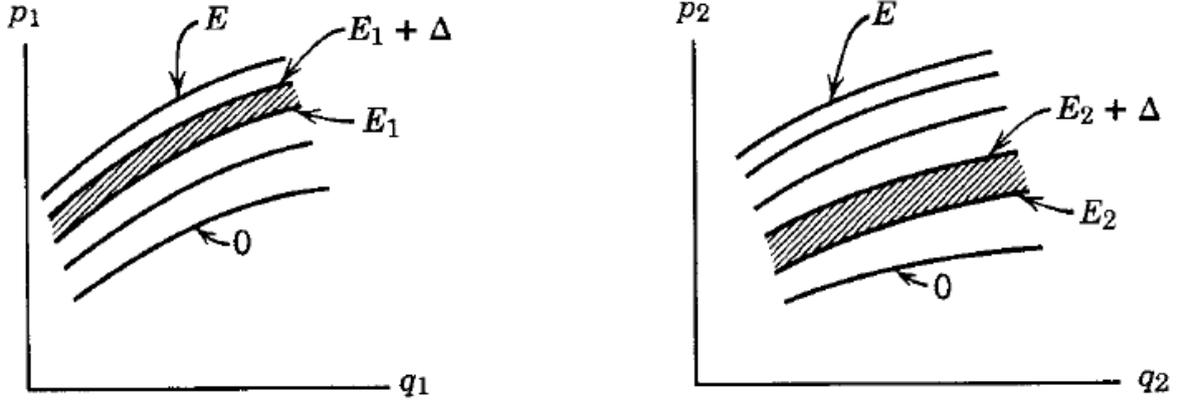


Figura 2.1: L'ensemble microcanonico dei due sottosistemi

- (2) le N_2 particelle, aventi impulsi e coordinate (p_2, q_2) , sono contenute nel volume V_2 ;
- (3) le energie E_1, E_2 dei sottosistemi sono tali per cui viene soddisfatta la condizione $E < (E_1 + E_2) < E + 2\Delta$;

Il volume della regione dello spazio Γ corrispondente alle condizioni (1) e (2) con energia totale tra $E_1 + E_2$ e $E_1 + E_2 + 2\Delta$ è

$$\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)$$

Dunque, per ottenere il volume totale dell'ensemble specificato da (1), (2) e (3), si deve sommare $\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)$ su tutti i valori di E_1 e E_2 compatibili con (3). Poiché E_1 e E_2 sono possibili valori delle hamiltoniane $H_1(p_1, q_1)$ e $H_2(p_2, q_2)$, il loro spettro di valori, affinché i sottosistemi siano stabili, deve essere limitato inferiormente. Per semplicità si sceglie 0 come limite inferiore di ambedue gli spettri. Dividendo ognuno degli spettri di energia in intervalli di ampiezza Δ ci saranno, tra 0 ed E , $\frac{E}{\Delta}$ intervalli per ogni spettro. Pertanto, essendo $\Delta \ll E$, possiamo scrivere

$$\Gamma(E) = \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i) \quad (2.19)$$

dove E_i è l'entropia del centro di ognuno degli intervalli energetici. L'entropia del sistema composto di N particelle e volume V , con

$$N = N_1 + N_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

è data da

$$S(E, V) = k \log \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i) \Gamma_2(E - E_i) \quad (2.20)$$

Si dimostrerà, ora, che quando $N_1 \rightarrow \infty$ e $N_2 \rightarrow \infty$ la somma (2.18) è dominata da un solo termine. Sia $\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)$ il maggiore fra i termini della somma, dove $\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E$. Allora si ha che

$$\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2) \leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)$$

ovvero

$$k \log[\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)] \leq S(E, V) \leq k \log[\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)] + k \log \frac{E}{\Delta} \quad (2.21)$$

Se i sottosistemi sono sistemi molecolari di N_1 e N_2 particelle rispettivamente, ci si aspetta che per $N_1 \rightarrow \infty$ e $N_2 \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} \log \Gamma_1 &\propto N_1 \\ \log \Gamma_2 &\propto N_2 \end{aligned}$$

Di conseguenza il termine $\log(E/\Delta)$ in (2.21) può essere trascurato essendo Δ una costante indipendente da N . Si dimostra quindi la proprietà estensiva dell'entropia:

$$S(E, V) = S_1(\bar{E}_1, V_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2) + O(\log N) \quad (2.22)$$

- (b) Un calcolo simile a quello che ha portato all'equazione (2.22) mostra che le seguenti definizioni dell'entropia sono equivalenti a meno di una costante additiva di ordine $\log N$ o più piccola:

$$S = k \log \Gamma(E) \quad (2.23)$$

$$S = k \log \omega(E) \quad (2.24)$$

$$S = k \log \Sigma(E) \quad (2.25)$$

Allo scopo di dimostrare la proprietà richiesta dalla seconda legge della termodinamica si fa uso dell'equazione (2.25). Per il sistema che si sta considerando, gli unici

parametri macroscopici indipendenti sono N , E e V , ma, per definizione di sistema isolato, N ed E non possono cambiare, quindi l'unico parametro che può variare è V . Ora, poiché il volume non può diminuire senza comprimere il sistema con ciò turbando il suo isolamento, può solo aumentare. Nel contesto attuale, quindi, la seconda legge afferma che l'entropia è una funzione non decrescente di V . Ebbene, dalla (2.25) ciò è ovvio in quanto la quantità $\Sigma(E)$ è una funzione non decrescente di V dal momento che se $V_1 > V_2$, allora l'integrale (2.13) per $V = V_1$ si estende sopra un dominio di integrazione che include quello per $V = V_2$. Ciò dimostra che $S(E, V)$ è una funzione non decrescente di V . □

Si è dunque arrivati a dimostrare che la (2.17) è l'entropia di un sistema di volume V ed energia interna E . Ciò fornisce una connessione tra l'ensemble microcanonico e la termodinamica e quindi una connessione con la dinamica microscopica, essendo il concetto di ensemble definito in tale ambito.

2.4 Entropia di Boltzmann: regola del conteggio corretto

In questo paragrafo si esporrà la regola del conteggio corretto di Boltzmann per calcolare l'entropia. Innanzitutto si consideri un sistema ideale di N particelle identiche non interagenti tra loro. L'hamiltoniana del sistema è

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (2.26)$$

dove $p_i^2 = \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i$ e \mathbf{p}_i è l'impulso della i -esima particella. La hamiltoniana è indipendente dalle posizioni delle particelle e da qualunque altra coordinata. Allo scopo di ricavare la formula dell'entropia, occorre trovare il numero di stati $\Gamma(E)$, dove $\Gamma(E)$ è il volume occupato dall'ensemble microcanonico di un sistema con energia tra E e $E + \Delta$. Ebbene, l'energia totale del sistema preso in esame è uguale alla somma delle energie delle singole particelle, dette livelli. Ogni livello è dato da

$$\epsilon_{\mathbf{p}} = \frac{p^2}{2m} \quad (2.27)$$

dove $p = |\mathbf{p}|$ e \mathbf{p} è l'impulso della singola particella. Lo stato di un sistema ideale può essere specificato attraverso l'insieme dei numeri di occupazione $\{n_{\mathbf{p}}\}$, con cui si intende che nello stato in considerazione ci sono $n_{\mathbf{p}}$ particelle di impulso \mathbf{p} . L'energia totale E ed il numero totale di particelle N dello stato sono date da

$$E = \sum_{\mathbf{p}} \epsilon_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} \quad (2.28)$$

$$N = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} \quad (2.29)$$

L'energia totale è un numero assegnato E con una incertezza Δ trascurabile. $\Gamma(E)$ può quindi essere determinato nel modo seguente. Nel limite $V \rightarrow \infty$ i livelli (2.27) formano un continuo. Li si suddivide in gruppi contenenti g_1, g_2, \dots livelli, come mostrato in figura (2.2).

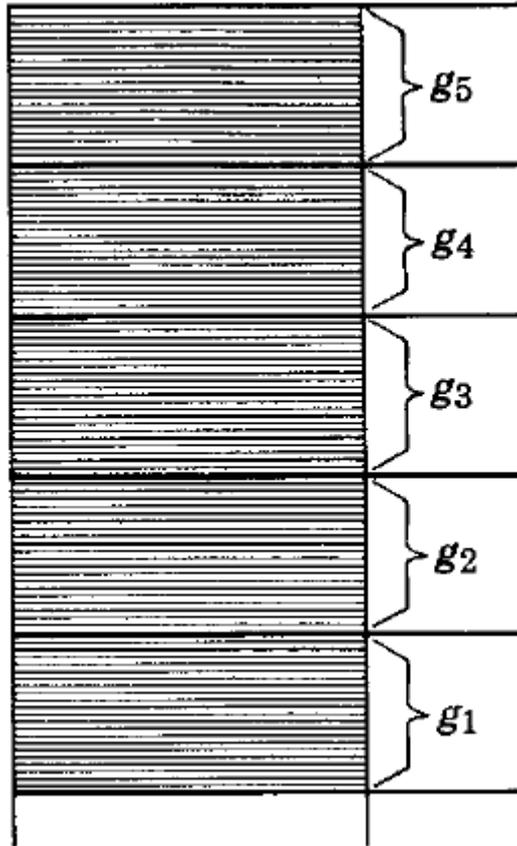


Figura 2.2: Suddivisione in celle dello spettro energetico della singola particella.

Ogni gruppo è detto cella ed ha un'energia media ϵ_i . Il numero di occupazione della i -esima cella, indicato con n_i , è la somma di $n_{\mathbf{p}}$ su tutti i livelli che si trovano nella i -esima cella. Si assume che ogni g_i sia molto grande, ma non ha importanza il suo valore esatto. Sia

$$W \{n_i\} \equiv \text{numero degli stati del sistema corrispondenti} \\ \text{all'insieme di numeri di occupazione } \{n_i\} \quad (2.30)$$

allora

$$\Gamma(E) = \sum_{\{n_i\}} W \{n_i\} \quad (2.31)$$

dove la somma si estende su tutti gli insiemi di interi $\{n_i\}$ che soddisfano le condizioni

$$E = \sum_i \epsilon_i n_i \quad (2.32)$$

$$N = \sum_i n_i \quad (2.33)$$

Per il sistema preso in considerazione lo scambio di particelle in differenti celle determina un nuovo stato del sistema e quindi occorre considerare insieme tutte le N particelle. Ebbene, le N particelle sono per prima cosa disposte in celle in modo tale che la i -esima ne abbia n_i . Ci sono $N! / \prod_i (n_i!)$ modi di farlo. All'interno della i -esima cella ci sono g_i livelli. Fra le n_i particelle della i -esima cella, la prima può occupare questi livelli in g_i modi, ma anche la seconda e tutte le altre hanno g_i modi di occupare i livelli. Pertanto ci sono $(g_i)^{n_i}$ modi in cui le n_i particelle possono occupare i g_i livelli. Il numero totale di modi di ottenere $\{n_i\}$ è quindi

$$N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

Tuttavia, la quantità $W \{n_i\}$ è definito essere $1/N!$ per quest'ultima quantità a causa della indistinguibilità delle particelle. Si ha quindi

$$W \{n_i\} = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (2.34)$$

Tale definizione corrisponde alla regola del conteggio corretto di Boltzmann. Ora, per ricavare l'entropia, occorre sommare $W \{n_i\}$ su $\{n_i\}$ in accordo con l'equazione (2.31). Questo, però, risulta essere un calcolo molto complicato e conviene approssimare $\Gamma(E)$ con $W \{\bar{n}_i\}$, dove \bar{n}_i è l'insieme dei numeri di occupazione che massimizza $W \{\bar{n}_i\}$ sotto le condizioni (2.32) e (2.33). In accordo a quanto appena detto, si ha che l'entropia assume la forma

$$S = k \log W \{\bar{n}_i\} \quad (2.35)$$

La validità della (2.35) dipende dall'assunzione che

$$\bar{n}_i^2 - \bar{n}_i^2 \ll \bar{n}_i^2 \quad (2.36)$$

A questo punto è opportuno mostrare come massimizzare $W \{n_i\}$ e dimostrare la validità dell'assunzione (2.36).

Si consideri la (2.34) e se ne faccia il logaritmo. Si ha

$$\log W \{n_i\} = \sum_{i=1}^K n_i \log g_i - \sum_{i=1}^K \log n_i! \quad (2.37)$$

Assumendo che i numeri di occupazione n_i siano molto grandi, è possibile utilizzare l'approssimazione di Stirling, secondo cui $\log n_i! \approx n_i \log n_i - n_i$. Svolgendo i calcoli si ha

$$\log W \{n_i\} = \sum_{i=1}^K n_i \log g_i - \sum_{i=1}^K n_i \log n_i + \text{costante} \quad (2.38)$$

Per trovare il valore massimo occorre variare l'insieme dei numeri di occupazione tenendo conto delle condizioni (2.32) e (2.33) fino a che la (2.38) diviene massima. Per l'appunto, sia $\{\bar{n}_i\}$ l'insieme dei numeri di occupazione che massimizzano la (2.38). Tramite il metodo dei moltiplicatori di Lagrange si ottiene

$$\delta[\log W \{n_i\}] - \delta \left(\alpha \sum_{i=1}^K n_i + \beta \sum_{i=1}^K \epsilon_i n_i \right) = 0 \quad (n_i = \bar{n}_i) \quad (2.39)$$

dove α e β sono i moltiplicatori di Lagrange. Svolgendo i calcoli si ha che

$$\begin{aligned} \log \bar{n}_i &= -1 + \log g_i - \alpha - \beta \epsilon_i \\ \bar{n}_i &= g_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i - 1} \end{aligned} \quad (2.40)$$

I moltiplicatori di Lagrange possono essere calcolati usando le condizioni (2.32) e (2.33).

Per verificare che la (2.40) corrisponde ad un massimo di $\log W \{n_i\}$ occorre calcolare la derivata seconda di (2.39) per $n_i = \bar{n}_i$. Si ha

$$- \sum_{i=1}^K \frac{1}{\bar{n}_i} (\delta n_i)^2 < 0 \quad (2.41)$$

Viene naturale chiedersi, ora, quanti sistemi, tra tutti i sistemi che soddisfanno le condizioni macroscopiche, assumono una configurazione corrispondente all'insieme dei

numeri di occupazione $\{\bar{n}_i\}$, ossia quanto probabile sia una configurazione data dagli $\{\bar{n}_i\}$.

Ebbene, la probabilità di avere un qualunque insieme di numeri di occupazione $\{n_i\}$ è

$$P\{n_i\} = \frac{W\{n_i\}}{\sum_{\{n'_j\}} W\{n'_j\}} \quad (2.42)$$

dove la somma nel denominatore si estende su tutti i possibili insiemi $\{n'_j\}$ che soddisfano le solite condizioni. La probabilità di trovare il sistema nella configurazione data dagli $\{\bar{n}_i\}$ è quindi $P\{\bar{n}_i\}$. Calcolare direttamente $P\{\bar{n}_i\}$ è un lavoro molto difficile. È tuttavia possibile fare una stima studiando le fluttuazioni quadratiche medie sull'ensemble date da $\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2$. Dove si ha che

$$\langle n_i \rangle = \frac{\sum_{\{n_j\}} n_i W\{n_j\}}{\sum_{\{n_j\}} W\{n_j\}} \quad (2.43)$$

$$\langle n_i^2 \rangle = \frac{\sum_{\{n_j\}} n_i^2 W\{n_j\}}{\sum_{\{n_j\}} W\{n_j\}} \quad (2.44)$$

Svolgendo i calcoli si trova che

$$\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 \ll \bar{n}_i$$

da cui si ricava

$$\sqrt{\left\langle \left(\frac{n_i}{N} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{n_i}{N} \right\rangle^2} = \frac{\sqrt{\bar{n}_i/N}}{\sqrt{N}} \quad (2.45)$$

A questo punto si noti che il termine \bar{n}_i/N è più piccolo di uno e che quindi la parte destra dell'equazione (2.50) è praticamente nulla quando N è il numero di molecole di una mole di gas, ossia $N \approx 10^{23}$ che, come detto all'inizio del capitolo, è un valore tipico dei sistemi presi in esame. Tale risultato ha come conseguenza il fatto che la probabilità data dalla (2.42), ha un picco molto pronunciato in $\{n_i\} = \{\bar{n}_i\}$ e che la larghezza di tale picco è praticamente nulla quando il numero n_i/N differisce da \bar{n}_i/N per un valore dell'ordine di $1/\sqrt{N}$. La distribuzione corrispondente al picco di probabilità viene chiamata distribuzione di Maxwell-Boltzmann, mentre le distribuzioni che rientrano all'interno della larghezza del picco vengono chiamate distribuzioni *sostanzialmente* di Maxwell-Boltzmann. È possibile osservare tutto ciò nel grafico (2.3).

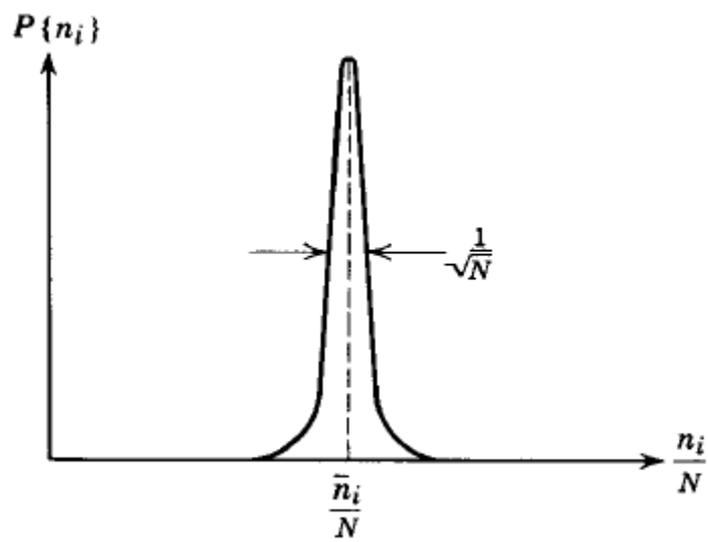


Figura 2.3: Probabilità di avere i numeri di occupazione $\{n_i\}$ dove i numeri di occupazione più probabili $\{\bar{n}_i\}$ corrispondono alla distribuzione di Maxwell-Boltzmann.

Capitolo 3

La meccanica statistica quantistica

I sistemi in natura obbediscono alle leggi della meccanica quantistica, di cui la meccanica classica è un caso particolare. In questo capitolo si esporranno i punti chiave della meccanica statistica quantistica mostrando come alcuni concetti, quali quello di ensemble, vengano generalizzati dalla teoria quantomeccanica.

3.1 I postulati della meccanica statistica quantistica

In meccanica quantistica ad una qualunque osservabile è associato un operatore hermitiano che agisce su uno spazio di Hilbert. Uno stato del sistema viene rappresentato da un vettore, con la notazione di Dirac, $|\Psi\rangle$ appartenente a tale spazio. Se $|q\rangle$ è un autovettore degli operatori posizione di tutte le particelle del sistema, allora $\langle q|\Psi\rangle \equiv \Psi(q)$ è la funzione d'onda del sistema nello stato $|\Psi\rangle$, la quale dà una descrizione completa dello stato. In qualsiasi istante temporale e, per un sistema completamente isolato, la funzione d'onda Ψ può essere espressa per mezzo di combinazione lineare di funzioni d'onda stazionarie. Convien scegliere un set di funzioni ortonormali $\{\Phi_n\}$ in modo tale che

$$\Psi = \sum_n c_n \Phi_n \quad (3.1)$$

dove c_n è un numero complesso dipendente dal tempo e dove n rappresenta un insieme di numeri quantici. Il modulo quadrato $|c_n|^2$ dà la probabilità che una misura compiuta sul sistema abbia i numeri quantici n . Per gli scopi della meccanica statistica occorre considerare come sistema isolato il sistema descritto dalla (3.1) più il mondo esterno in interazione tra loro. Di conseguenza la funzione d'onda Ψ dovrà dipendere anche dalle coordinate del mondo esterno. L'equazione risultante assume la stessa forma della (3.1), ma, ora, anche i coefficienti c_n dipenderanno dalle coordinate del mondo esterno in aggiunta alla dipendenza temporale. Si consideri un operatore O corrispondente ad

una osservabile del sistema, il suo valore medio in seguito ad un gran numero di misure, secondo le regole della meccanica quantistica, è dato dal valore di aspettazione

$$\frac{\langle \Psi | O | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\sum_n \sum_m \langle c_n | c_m \rangle \langle \Phi_n | O | \Phi_m \rangle}{\sum_n \langle c_n | c_n \rangle} \quad (3.2)$$

dove $\langle c_n | c_m \rangle$ è il prodotto scalare tra la n-esima ed m-esima funzione d'onda del mondo esterno e dipende dal tempo, mentre $\langle \Psi | \Psi \rangle$ non dipende dal tempo dal momento che l'hamiltoniana del sistema più il mondo esterno è hermitiana. Bisogna tuttavia osservare che, quando si misura una osservabile, non si ha il suo valore istantaneo, ma una sua media nel tempo in quanto l'intervallo di tempo della misurazione è un tempo lungo rispetto ai tempi molecolari (si pensi, ad esempio, agli urti molecolari). Si ha dunque

$$\langle O \rangle \equiv \frac{\overline{\langle \Psi | O | \Psi \rangle}}{\overline{\langle \Psi | \Psi \rangle}} = \frac{\sum_n \sum_m \overline{\langle c_n | c_m \rangle} \langle \Phi_n | O | \Phi_m \rangle}{\sum_n \overline{\langle c_n | c_n \rangle}} \quad (3.3)$$

dove $\overline{\langle c_n | c_m \rangle}$ è il valore medio di $\langle c_n | c_m \rangle$ sull'intervallo di tempo preso in considerazione. Si consideri, ora, un sistema macroscopico in cui N sia il numero di particelle, V il volume e l'energia sia compresa tra E ed $E + \Delta$ con $\Delta \ll E$. Sia H l'hamiltoniana del sistema e si scelga un set ortonormale di funzioni d'onda $\{\Phi_n\}$ tali per cui ogni Φ_n sia una funzione d'onda di N particelle contenute nel volume V e sia una autofunzione dell'hamiltoniana con autovalore E_n . Ossia:

$$H\Phi_n = E_n\Phi_n \quad (3.4)$$

A questo punto risulta opportuno introdurre i seguenti postulati, i quali sono rivolti ad una osservabile macroscopica di un sistema macroscopico in equilibrio termodinamico.

Postulato della uguale probabilità a priori. Si ha che

$$\overline{\langle c_n | c_n \rangle} = \begin{cases} 1 & \text{se } E < E_n < E + \Delta \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (3.5)$$

Postulato delle fasi casuali. Si ha che

$$\overline{\langle c_n | c_m \rangle} = 0 \quad (n \neq m) \quad (3.6)$$

Grazie a tali postulati è possibile scrivere la funzione d'onda totale nel seguente modo

$$\Psi = \sum_n b_n \Phi_n \quad (3.7)$$

dove le fasi dei numeri complessi $\{b_n\}$ sono numeri casuali.

$$|b_n|^2 = \begin{cases} 1 & \text{se } E < E_n < E + \Delta \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (3.8)$$

A questo punto il valore osservato di una osservabile associata all'operatore O assume la forma

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_n |b_n|^2 \langle \Phi_n | O | \Phi_n \rangle}{\sum_n |b_n|^2} \quad (3.9)$$

È opportuno sottolineare il fatto che, affinché il postulato delle fasi casuali sia valido, il sistema deve interagire col mondo esterno. Per un sistema chiuso, infatti, ciò potrebbe valere per un dato istante, ma non per tutto il tempo. Da tale postulato si riesce ad arrivare al concetto di ensemble di Gibbs nel modo seguente: per fasi casuali si intende la mancanza di interferenza delle ampiezze di probabilità e quindi si può pensare il sistema in equilibrio come una sovrapposizione incoerente di autostati e di conseguenza come membro di un insieme infinito di sistemi che non interferiscono gli uni con gli altri e che possono essere immaginati uno alla volta.

3.2 La matrice densità

La matrice densità ρ_{mn} corrispondente ad un dato ensemble viene definita nel modo seguente:

$$\rho_{mn} \equiv \langle \Phi_n | \rho | \Phi_m \rangle \equiv \delta_{mn} |b_n|^2 \quad (3.10)$$

dove Φ_n e b_n sono state già definite in (3.7). Occorre innanzitutto osservare che tale definizione della matrice densità, definisce a sua volta l'operatore densità ρ , il quale opera sui vettori di stato dello spazio di Hilbert del sistema posto in esame. Formalmente ρ può essere rappresentato tramite la seguente equazione

$$\rho = \sum_n |\Phi_n\rangle |b_n|^2 \langle \Phi_n| \quad (3.11)$$

dove $|\Phi_n\rangle$ è il vettore di stato la cui funzione d'onda è Φ_n .

L'operatore densità contiene tutte le informazioni relative ad un ensemble e se commuta con l'hamiltoniana e se questa è indipendente dal tempo, allora esso è indipendente dal tempo. Lo si può vedere svolgendo i seguenti calcoli.

$$\begin{aligned}
\frac{d\rho}{dt} &= \left(\frac{d}{dt} |\Phi_n\rangle \right) \langle \Phi_n| + |\Phi_n\rangle \left(\frac{d}{dt} \langle \Phi_n| \right) \\
&= \frac{1}{i\hbar} H |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n| - \frac{1}{i\hbar} |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n| H \\
&= \frac{1}{i\hbar} [H, \rho]
\end{aligned}$$

Da cui si ricava l'equazione

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [H, \rho] \quad (3.12)$$

che è la versione quantomeccanica del teorema di Liouville. In termini di matrice densità è possibile riscrivere l'equazione (3.9) come

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_n \langle \Phi_n | O \rho | \Phi_n \rangle}{\sum_n \langle \Phi_n | \rho | \Phi_n \rangle} = \frac{Tr(O\rho)}{Tr(\rho)} \quad (3.13)$$

dove Tr indica la traccia dell'operatore ρ ed è la somma di tutti gli elementi situati sulla diagonale della matrice ρ . Si noti come, grazie alla matrice densità, è possibile esprimere la (3.13) in una forma che è indipendente dalla scelta della base $\{\Phi_n\}$.

3.3 L'entropia in termini di matrice densità

In meccanica quantistica un operatore è definito se lo sono tutti i suoi elementi di matrice rispetto ad un insieme completo di stati. Elementi rispetto ad un altro qualsiasi insieme completo di stati si ottengono tramite regole di trasformazione. Di conseguenza, se un operatore è definito per una rappresentazione, allora lo è per una qualsiasi altra rappresentazione. Si consideri, ora, la matrice densità per un ensemble microcanonico per una rappresentazione in cui la hamiltoniana è diagonale. Si ha

$$\rho_{mn} \equiv \delta_{mn} |b_n|^2 \quad (3.14)$$

dove

$$|b_n|^2 = \begin{cases} \text{cost.} & \text{se } E < E_n < E + \Delta \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (3.15)$$

in cui gli $\{E_n\}$ sono gli autovalori della hamiltoniana. L'operatore densità compare quindi nella forma

$$\rho = \sum_{E < E_n < E + \Delta} |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n| \quad (3.16)$$

Ebbene, prendendo la traccia di ρ si ottiene il numero di stati la cui energia è compresa tra E e $E + \Delta$. Di conseguenza si può scrivere

$$Tr(\rho) = \sum_n \rho_{nn} \equiv \Gamma(E) \quad (3.17)$$

e l'entropia, che dà la connessione tra l'ensemble microcanonico e la termodinamica (come si è già accennato nel secondo capitolo), assuma la forma

$$S(E, V) = k \log Tr(\rho) \quad (3.18)$$

dove k è la costante di Boltzmann.

La definizione (3.18) dell'entropia è analoga alla definizione (2.17) data nel contesto della meccanica statistica classica. L'unica differenza consiste nel fatto che, nell'ambito della meccanica statistica quantistica, il volume $\Gamma(E)$ deve essere calcolato coi metodi della meccanica quantistica.

Capitolo 4

L'entanglement quantistico

In questo capitolo verrà trattato uno degli argomenti più caratteristici della meccanica quantistica che ha generato, nel corso del tempo, diverse discussioni e paradossi (si pensi al paradosso EPR) e che si riallaccia al concetto di entropia attraverso quella che viene definita entropia di entanglement.

4.1 Il fenomeno dell'entanglement

L'entanglement è un fenomeno quantistico senza alcun corrispettivo classico che fa riferimento alla situazione nel quale uno stato quantico di un sistema fisico non può essere descritto singolarmente, ma solo attraverso sovrapposizione di più sistemi. Si ha, di conseguenza, che una misura di un'osservabile di un sistema determina simultaneamente il valore delle osservabili degli altri sistemi. Più in particolare, se abbiamo due stati $|A\rangle$ e $|B\rangle$ appartenenti rispettivamente agli spazi di Hilbert H_A , H_B , diremo che essi sono entangled se non sono separabili, ossia se non possono essere fattorizzati da un prodotto tensoriale $|A\rangle \otimes |B\rangle$. Si supponga che H_A e H_B abbiano dimensione N e che $\{|a_i\rangle\}_{i=1,\dots,N}$ e $\{|b_j\rangle\}_{j=1,\dots,N}$ siano le basi di H_A e H_B rispettivamente. Il prodotto tensoriale è definito nel modo seguente

$$\otimes : (H_A, H_B) \rightarrow H_A \otimes H_B$$

dove

$$H_A \otimes H_B = \left\{ \sum_{i,j=1}^N \gamma_{ij} |a_i\rangle \otimes |b_j\rangle \right\} \quad (4.1)$$

Presi quindi due elementi

$$|A\rangle = \sum_{i=1}^N \alpha_i |a_i\rangle \in H_A$$

$$|B\rangle = \sum_{j=1}^N \beta_j |b_j\rangle \in H_B$$

si ha che

$$|A\rangle \otimes |B\rangle = \sum_{i,j=1}^n \alpha_i \beta_j |a_i\rangle \otimes |b_j\rangle \in H_A \otimes H_B \quad (4.2)$$

Si noti che la matrice γ compare nell'equazione (4.2) nella forma $\alpha_i \beta_j$. Si può dimostrare che gli elementi dello spazio $H_A \otimes H_B$ che si possono scrivere come prodotto tensoriale di un elemento di H_A per un elemento di H_B rappresentano un caso molto particolare. Di conseguenza, gli stati separati saranno, in genere, molto meno di quelli entangled.

Si consideri, ora, un sistema formato da due particelle di spin $\frac{1}{2}$, nello stato $|0,0\rangle$ oppure nello stato $|1,0\rangle$. Essi hanno la forma

$$|0,0\rangle = \frac{|\uparrow_1, \downarrow_2\rangle - |\downarrow_1, \uparrow_2\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{|+, -\rangle - |-, +\rangle}{\sqrt{2}} \quad (4.3)$$

$$|1,0\rangle = \frac{|\uparrow_1, \downarrow_2\rangle + |\downarrow_1, \uparrow_2\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{|+, -\rangle + |-, +\rangle}{\sqrt{2}} \quad (4.4)$$

Se si compie una misura dello spin della prima particella

$$S_{1z} |\Psi_{\pm}^{(1)}\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |\Psi_{\pm}^{(1)}\rangle$$

essa darà come risultato $+$ o $-$ in unità di $\frac{\hbar}{2}$ con uguale probabilità $\frac{1}{2}$. Lo stesso vale se si compie una misura dello spin sulla seconda particella. A questo punto, però, occorre notare che gli spin delle due particelle sono correlati. Si supponga, infatti, che il risultato della misura dello spin della prima particella su uno dei due stati presi in esame sia $+$. Secondo le regole della meccanica quantistica, dopo la misura di S_{1z} , la funzione d'onda della prima particella collassa in $|+\rangle$ e ciò implica che, sia nello stato $|0,0\rangle$, sia nello stato $|1,0\rangle$, sopravvivano solo i termini $|\uparrow_1, \downarrow_2\rangle = |+, -\rangle$. Di conseguenza, se si misura lo spin della seconda particella S_{2z} si ottiene l'autovalore $-$ con probabilità 1, dal momento che la seconda particella si trova in $|-\rangle$. Si conclude, dunque, che i due sistemi di due particelle appena studiati sono entrambi sistemi di stati entangled dal momento che una misura su una particella influisce su una misura successiva fatta sull'altra particella. Inoltre non vi è modo di esprimere $|0,0\rangle$ come $|0,0\rangle = |A\rangle \otimes |B\rangle$ e $|1,0\rangle$ come $|1,0\rangle = |A\rangle \otimes |B\rangle$ dove $|A\rangle$ e $|B\rangle$ sono due stati di singola particella.

4.2 L'entropia di Von Neumann

Si consideri un sistema fisico descritto da un operatore densità ρ , l'entropia di Von Neumann viene definita come

$$S = -\text{Tr}(\rho \log \rho) \quad (4.5)$$

L'equazione (4.5) definita per un sottosistema può essere utilizzata per misurare l'entanglement del sistema totale al quale tale sottosistema si riferisce. Ciò che interessa non è l'entropia del sistema totale dal momento che, per stati puri, è sempre nulla, ma l'entropia di un sottosistema che interagisce con un altro sottosistema. È, infatti, dalla correlazione tra i due che entra in gioco l'entanglement. Se si sceglie una base in cui ρ contiene solo termini diagonali si ha che

$$S = - \sum_i p_i \log p_i \quad (4.6)$$

dove i termini p_i sono gli autovalori di ρ e vale la condizione

$$\sum_i p_i = 1$$

Si può, di conseguenza, provare immediatamente la proprietà che l'entropia di Von Neumann sia nulla per uno stato puro. Si ha infatti che esiste un unico valore di i , lo si indichi con \bar{i} , per il quale $p_{\bar{i}} = 1$ mentre tutti gli altri autovalori sono nulli e quindi i termini della sommatoria (4.6) saranno tutti nulli. A questo punto viene naturale chiedersi quando l'entropia di Von Neumann assume valore massimo. È possibile risolvere il problema utilizzando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange. Si ha

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p_i} \left[S - \lambda \left(\sum_j p_j - 1 \right) \right] &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[S - \lambda \left(\sum_j p_j - 1 \right) \right] &= 0 \end{aligned}$$

dove λ è il moltiplicatore di Lagrange per la condizione $\sum_i p_i = 1$. Da tali equazioni si ricava

$$\log p_i + 1 + \lambda = 0$$

da cui, per ogni i

$$p_i = e^{-(\lambda+1)} = \frac{1}{N}$$

ossia tutti gli stati sono equiprobabili e quindi l'entropia assume la forma

$$S = - \sum \frac{1}{N} \log \frac{1}{N} \quad (4.7)$$

4.3 L'entropia di entanglement

Si consideri un sistema formato da due sottosistemi A e B . Esso sarà descritto dal prodotto tensoriale degli spazi di Hilbert a cui i sottosistemi appartengono $H_A \otimes H_B$ ed è possibile scrivere un generico stato $|\Psi\rangle$ come combinazione lineare delle basi di A e B

$$|\Psi\rangle = \sum_{i,j} \gamma_{ij} |a_i\rangle_A \otimes |b_j\rangle_B$$

dove $|a_i\rangle_A$ e $|b_j\rangle_B$ sono basi ortonormali degli spazi H_A e H_B rispettivamente e dove i coefficienti γ_{ij} sottostanno alla condizione di normalizzazione

$$\sum_{i,j} |\gamma_{ij}|^2 = 1$$

Per poter studiare l'entropia di uno dei due sottosistemi attraverso la formula dell'entropia di Von Neumann, allo scopo di misurare l'entanglement tra i sottosistemi, occorre introdurre il concetto di matrice densità ridotta.

Si consideri un operatore \mathbf{O} che agisca solo sul sottosistema A . Si può scrivere

$$\mathbf{O} = \mathbf{O}_A \otimes \mathbb{1}_B \quad (4.8)$$

Calcolando il valore di aspettazione per tale operatore si riesce a definire l'operatore densità ridotto nel modo seguente

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \mathbf{O}_A \otimes \mathbb{1}_B | \Psi \rangle &= \left(\sum_{i,j} \gamma_{ij}^* |a_i\rangle_A \otimes |b_j\rangle_B \right) \mathbf{O}_A \otimes \mathbb{1}_B \left(\sum_{k,l} \gamma_{kl} |a_k\rangle_A \otimes |b_l\rangle_B \right) \\ &= \sum_{i,j,k,l} \gamma_{ij}^* \gamma_{kl} \langle a_i | \mathbf{O}_A | a_k \rangle \langle b_j | \mathbb{1}_B | b_l \rangle \\ &= \sum_{i,j,k,l} \gamma_{ij}^* \gamma_{kl} \langle a_i | \mathbf{O}_A | a_k \rangle \delta_{j,l} \\ &= \sum_{i,k} \left(\sum_j \gamma_{ij}^* \gamma_{kj} \right) \langle a_i | \mathbf{O}_A | a_k \rangle \\ &= \sum_i \langle a_i | \rho_A \mathbf{O}_A | a_i \rangle \end{aligned}$$

Si ha quindi la seguente definizione di operatore densità ridotto

$$\langle a_i | \rho_A | a_k \rangle = \sum_j \gamma_{ij}^* \gamma_{kj} \quad (4.9)$$

Richiamando l'equazione (3.13) si ha, se \mathbf{O} è un operatore di una osservabile di un sistema nello spazio di Hilbert H , che

$$\langle \Psi | \mathbf{O} | \Psi \rangle = Tr_H(\rho \mathbf{O}) \quad (4.10)$$

da cui

$$\sum_i \langle a_i | \rho_A \mathbf{O}_A | a_i \rangle = Tr_{H_A}(\rho_A \mathbf{O}_A) \quad (4.11)$$

e nel caso particolare posto in esame si ha

$$\langle \Psi | \mathbf{O} | \Psi \rangle = Tr_H(\rho \mathbf{O}) = \sum_i \langle a_i | \rho_A \mathbf{O}_A | a_i \rangle = Tr_{H_A}(\rho_A \mathbf{O}_A)$$

da cui si vede che è possibile studiare il sistema totale a partire dall'operatore densità ridotto riferito al sottosistema A che quindi dà la possibilità di studiare il comportamento di un solo sottosistema tenendo comunque conto dell'altro sottosistema. In sostanza il sottosistema A può essere pensato come se fosse immerso in uno spazio esterno che lo vincoli ad una certa situazione di equilibrio, dato dal sottosistema B .

Un ulteriore modo per definire la matrice densità ridotta per un sistema formato da due sottosistemi A e B è quello di considerare la traccia parziale di ρ sulle basi di uno dei due sottosistemi, ossia

$$\begin{aligned} \rho_A &= Tr_{H_B} \rho \\ \rho_B &= Tr_{H_A} \rho \end{aligned} \quad (4.12)$$

da cui è possibile ricavare finalmente l'espressione della cosiddetta entropia di entanglement

$$\begin{aligned} S_A &= -Tr(\rho_A \log \rho_A) \\ S_B &= -Tr(\rho_B \log \rho_B) \end{aligned} \quad (4.13)$$

Risulta utile svolgere alcuni esempi per verificare la validità delle affermazioni di cui sopra.

Si considerino gli stati $|1, 1\rangle$, $|1, -1\rangle$ e $|0, 0\rangle$ dove

$$|1, 1\rangle = |\uparrow_1, \uparrow_2\rangle$$

$$|1, -1\rangle = |\downarrow_1, \downarrow_2\rangle$$

mentre $|0, 0\rangle$ è data dalla (4.3). Si procederà, ora, al calcolo dell'entropia di Entanglement di tali stati.

1. $(|1, 1\rangle)$

$$\begin{aligned}\rho &= |1, 1\rangle\langle 1, 1| = |\uparrow_1, \uparrow_2\rangle\langle \uparrow_1, \uparrow_2| \\ \rho_1 = Tr_{H_2}\rho &= \sum_j \langle b_j | \rho | b_j \rangle = |\uparrow_2\rangle\langle \uparrow_2| + |\downarrow_2\rangle\langle \downarrow_2| = |\uparrow_1\rangle\langle \uparrow_1|\end{aligned}$$

il quale rappresenta uno stato puro per cui

$$S_1 = -1 \log 1 = 0$$

calcoli simili valgono per lo stato $|1, -1\rangle$ quindi non li si ripeteranno.

2. $(|0, 0\rangle)$

$$\rho = |0, 0\rangle\langle 0, 0| = \frac{1}{2} \left(|\uparrow_1, \downarrow_2\rangle\langle \uparrow_1, \downarrow_2| - |\uparrow_1, \downarrow_2\rangle\langle \downarrow_1, \uparrow_2| - |\downarrow_1, \uparrow_2\rangle\langle \uparrow_1, \downarrow_2| + |\downarrow_1, \uparrow_2\rangle\langle \downarrow_1, \uparrow_2| \right)$$

$$\rho_1 = Tr_{H_2}\rho = \sum_j \langle b_j | \rho | b_j \rangle = |\uparrow_2\rangle\langle \uparrow_2| + |\downarrow_2\rangle\langle \downarrow_2| = \frac{1}{2} \left(|\downarrow_1\rangle\langle \downarrow_1| + |\uparrow_1\rangle\langle \uparrow_1| \right)$$

da cui si ha che

$$S_1 = - \left(\frac{1}{2} \log \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \log \frac{1}{2} \right) = \log 2$$

ossia l'entropia assume valore massimo essendo gli stati equiprobabili.

4.4 Il paradosso EPR

Uno degli aspetti più controversi del fenomeno dell'entanglement è il fatto che, se si prendono due stati entangled e li si allontana di una certa distanza, è possibile, attraverso la misura di uno stato, influenzare istantaneamente la configurazione dell'altro stato. Ed è proprio questa sorta di "azione fantasma a distanza" che generò dissenso in parte della comunità scientifica e che diede vita al famoso paradosso EPR, ossia un esperimento mentale concepito da Einstein, Podolsky e Rosen allo scopo di dimostrare che la teoria della meccanica quantistica fosse incompleta.

Si consideri un mesone π neutro che decade emettendo un elettrone ed un positrone

$$\pi^0 \rightarrow e^- + e^+$$

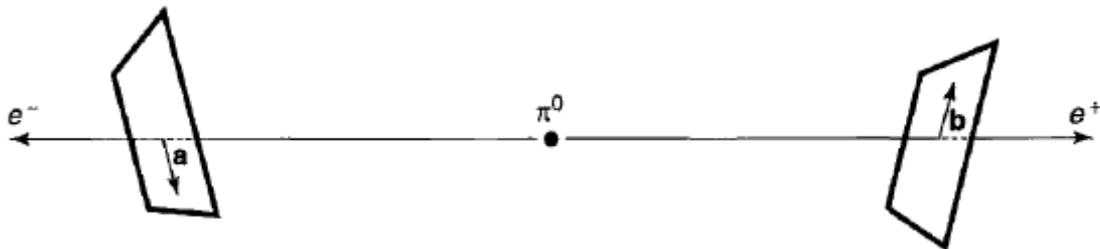


Figura 4.1: Versione di Bell dell'esperimento EPR: i rivelatori sono orientati lungo le direzioni indipendenti dei vettori \mathbf{a} e \mathbf{b}

Il mesone ha spin 0 di conseguenza, per la conservazione del momento angolare, l'elettrone ed il positrone dovranno trovarsi nello stato

$$|0, 0\rangle = \frac{|\uparrow_1, \downarrow_2\rangle - |\downarrow_1, \uparrow_2\rangle}{\sqrt{2}}$$

Supponendo di lasciare che l'elettrone ed il positrone percorrano una certa distanza e di misurare, poi, lo spin dell'elettrone trovando \uparrow , la meccanica quantistica ci dice che immediatamente, se qualcun altro misurasse lo spin del positrone, esso avrà \downarrow . Ebbene, la tesi su cui si basa il paradosso EPR è che nessun tipo di influsso può propagarsi più velocemente della velocità della luce, ossia vale il principio di località secondo cui un evento in (t_A, q_A) non può influenzare un evento B in $(t_B = t_A, q_B)$ con $q_A \neq q_B$. A questo punto si potrebbe pensare che il collasso della funzione d'onda, in seguito alla misura, viaggi ad una velocità finita, ma in tal caso verrebbe violata la conservazione del momento angolare dal momento che potremmo misurare lo spin del positrone prima che la notizia del collasso lo abbia raggiunto e quindi ci sarebbe probabilità $\frac{1}{2}$ di trovare entrambe le particelle in \uparrow . Einstein, Podolsky e Rosen ipotizzarono quindi che la funzione d'onda introdotta dalla meccanica quantistica non contiene tutte le informazioni per conoscere completamente lo stato del sistema, ma che occorresse qualche altra grandezza λ , la quale, dal momento che non si ha idea di come calcolarla o misurarla, viene detta "variabile nascosta". Fu J. S. Bell a risolvere la questione dimostrando che qualunque teoria locale a variabile nascosta è incompatibile con la meccanica quantistica. Bell generalizzò l'esperimento EPR orientando i rivelatori dell'elettrone e del positrone in modo indipendente. Il primo rivelatore misura la componente dello spin dell'elettrone lungo la direzione di un certo vettore \mathbf{a} , mentre il secondo misura la componente dello spin del positrone lungo la direzione di un certo vettore \mathbf{b} (si veda la figura (4.1)).

Misurando gli spin in unità di $\frac{\hbar}{2}$ si ha che ogni rivelatore assume il valore 1 per \uparrow e il valore -1 per \downarrow . Possibili valori potrebbero essere descritti dalla seguente tabella (figura (4.2)).

elettrone	positrone	prodotto
+1	-1	-1
+1	+1	+1
-1	+1	-1
+1	-1	-1
-1	-1	+1
⋮	⋮	⋮

Figura 4.2: Possibili valori della misura di spin per elettrone e positrone del decadimento del mesone

Bell calcolò il valore medio del prodotto degli spin per ogni data configurazione trovando che, per orientazioni arbitrarie, la meccanica quantistica predice

$$P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = -\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \quad (4.14)$$

Si supponga che lo stato completo del sistema sia caratterizzato dalla variabile nascosta λ e che il risultato della misura sull'elettrone sia indipendente dall'orientazione del rivelatore del positrone. Si ha che esistono due funzioni $A(\mathbf{a}, \lambda)$ e $B(\mathbf{b}, \lambda)$ che danno il risultato per una misura sull'elettrone e sul positrone rispettivamente e che possono assumere solo i valori ± 1

$$A(\mathbf{a}, \lambda) = \pm 1$$

$$B(\mathbf{b}, \lambda) = \pm 1$$

Quando i rivelatori sono allineati, i risultati sono perfettamente anti-correlati, ossia

$$A(\mathbf{a}, \lambda) = -B(\mathbf{a}, \lambda)$$

Svolgendo i calcoli si ha finalmente la disuguaglianza di Bell valida per qualunque teoria di variabile nascosta in cui vige il principio di località

$$|P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - P(\mathbf{a}, \mathbf{c})| \leq 1 + P(\mathbf{b}, \mathbf{c}) \quad (4.15)$$

dove \mathbf{c} è un versore qualunque.

Ebbene, si supponga che tutti e tre i vettori giacciono in un piano e che \mathbf{c} formi un angolo di 45 gradi con \mathbf{a} e \mathbf{b} . In tal caso la meccanica quantistica stabilisce che

$$P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = 0, \quad P(\mathbf{a}, \mathbf{c}) = P(\mathbf{b}, \mathbf{c}) = -0.707$$

mentre dalla disuguaglianza di Bell si ha

$$0.707 \leq 1 - 0.707 = 0.293$$

che è un assurdo.

A questo punto se Einstein, Podolsky e Rosen avessero avuto ragione, la meccanica quantistica è del tutto sbagliata e non solo incompleta, mentre se la meccanica quantistica è corretta, allora non c'è nessuna teoria di variabile nascosta locale. Nel corso degli anni sono stati effettuati numerosi esperimenti, di rilevanza fu quello di Aspect, Grangier e Roger i quali usarono transizioni atomiche a due fotoni e per escludere che il rivelatore del positrone potesse accorgersi dell'orientazione di quello dell'elettrone, le due orientazioni furono fissate a caso dopo che i fotoni erano già in volo. I risultati dell'esperimento furono in accordo con la meccanica quantistica dimostrando, quindi, che la natura è fondamentalmente non locale. Ciò però non è in contrasto con le leggi della relatività generale. Se si pensa all'esperimento di Bell, infatti, la misura dell'elettrone influenza di certo il risultato che si ottiene dalla misura sul positrone, ma non ne è la causa. Risulta opportuno fare una distinzione tra influsso di tipo "causale", che produce dei veri cambiamenti in qualche proprietà fisica di chi lo riceve, ed influsso "etereo" che non trasporta né energia, né informazione (si pensi alla comparsa di un'ombra). Nell'esperimento di Bell non c'è alcun modo in cui una persona vicina al rivelatore dell'elettrone possa usare la sua misura per inviare un segnale alla persona vicina al rivelatore del positrone. Infatti chi guarda il positrone, ha accesso solo ai dati dalla sua parte dell'esperimento e non può dire se la misura sull'elettrone sia stata effettuata oppure no. Le due liste di dati compilate dalle due parti dell'esperimento, prese separatamente, sono del tutto a caso. È quando le si confronta che si scoprono le correlazioni, ma per confrontarle occorre trasferimento di informazione e la relatività assicura che ciò avvenga ad una velocità minore di quella della luce.

Bibliografia

- [1] Kerson Huang, *Meccanica Statistica*, Zanichelli
- [2] Loris Ferrari, *I fondamenti della Termodinamica Statistica*
- [3] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, *Quantum Mechanics*, Volume 1, Wiley-VCH 1991
- [4] John Preskill, *Lecture Notes for Physics 229: Quantum Information and Computation*, California Institute of Technology, September 1998
- [5] D. J. Griffiths, *Introduzione alla meccanica quantistica*, C.E.A. Casa editrice Ambrosiana, 2009
- [6] Brando Longino, *Entanglement: dai postulati della meccanica quantistica al teorema di Bell*, Tesi di laurea triennale in Fisica, Università di Bologna, a.a. 2016/2017
- [7] Francesco Foggetti, *Dall'entropia termodinamica all'entropia di entanglement*, Tesi di laurea triennale in Fisica, Università del Salento, a.a.2012/2013