



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”
Corso di Laurea Triennale in Fisica

Teoria delle grandi deviazioni e meccanica statistica

RELATORE:
Prof. Attilio Stella

LAUREANDO:
Caterina Mogno
matr. 1029161

Anno Accademico 2013/2014

Indice

Introduzione	ii
1 Teoria delle grandi deviazioni	1
1.1 Esempi di grandi deviazioni	1
1.1.1 Variabile casuale discreta: lancio di una moneta	1
1.1.2 Variabile casuale continua: gaussiana ed esponenziale	2
1.2 Principio di grandi deviazioni	3
1.3 Il Teorema di Gärtner-Ellis	5
1.3.1 Teorema di Cramér	6
1.3.2 Teorema di Varadhan	7
1.3.3 Convessità di $I(a)$ e differenziabilità di $\lambda(k)$	8
1.4 Principio di contrazione	9
1.5 Grandi deviazioni e statistica	10
2 Teoria delle grandi deviazioni nella meccanica statistica di equilibrio	12
2.1 Notazioni e principi base	12
2.2 Grandi deviazioni dell'energia media h_N	13
2.3 Ensemble microcanonico e ensemble canonico	15
2.4 Entropia di macrostato e Teoria delle fluttuazioni di Einstein	17
3 Applicazione al modello di Ising bidimensionale	18
3.1 Definizione del modello	18
3.2 Trattazione in approssimazione di campo medio	19
3.3 Rottura spontanea di simmetria	22
Conclusione	26

Introduzione

La teoria matematica delle grandi deviazioni si occupa della probabilità di eventi rari, o fluttuazioni, che decresce esponenzialmente in funzione di un dato parametro n (nelle applicazioni n rappresenta tipicamente un tempo o una grandezza estensiva), ossia di probabilità P_n che nel limite $n \rightarrow +\infty$ assumono la forma $P_n \asymp e^{-nI}$. L'interesse principale della teoria è lo studio della funzione di decrescita della probabilità I , detta *rate function*.

Storicamente i primi risultati di questa teoria furono ottenuti negli anni '30 del Novecento dal matematico e statistico svedese Cramér, il quale, in qualità di attuario per una compagnia assicurativa, era interessato a prevedere rischi finanziari. Successivamente la teoria si sviluppò ben oltre i suoi intenti iniziali, ma solo negli anni '70, grazie al lavoro dei matematici Varadhan e Donsker, i vari risultati raggiunti furono riuniti e formalizzati in un unico assetto teorico, a sua volta ampliato negli anni '80 principalmente dai contributi di Gärtner e di Ellis ([1]).

Dal punto di vista probabilistico la teoria delle grandi deviazioni è importante in quanto generalizza risultati fondamentali della statistica quali la *Legge dei Grandi Numeri* e il *Teorema del Limite Centrale*. Inoltre l'universalità e la versatilità di tale teoria ha permesso e permette ancor oggi la sua applicazione in diversi campi del sapere, come la teoria del rischio in finanza, la teoria dell'informazione e la meccanica statistica.

A tutt'oggi la teoria delle grandi deviazioni nella sua formulazione più moderna e completa non è molto utilizzata nella didattica della fisica. Difatti per molto tempo i risultati ed i progressi ottenuti in campo matematico sono stati formulati in un linguaggio molto astratto, rendendo difficile da entrambi le parti, la fisica da un lato e la matematica dall'altro, l'individuazione del legame esistente tra quanto espresso dalle grandi deviazioni e i concetti della meccanica statistica. Solo recentemente la teoria delle grandi deviazioni è stata reinterpretata ed esplicitata in un'ottica più fisica ([2],[3]), e soprattutto ha cominciato ad essere adottata con successo nella meccanica statistica come strumento di lavoro e di ricerca, specialmente nell'ambito del non-equilibrio. Effettivamente meccanica statistica e grandi deviazioni hanno molto in comune: la teoria delle grandi deviazioni è quasi sempre implicitamente inclusa quando si studiano le proprietà di sistemi a più particelle, sia nel loro comportamento all'equilibrio che al non-equilibrio. L'essenza nonché punto di partenza di questa connessione è la *Teoria delle fluttuazioni di Einstein* ([4]). Essa si fonda sul fatto di poter esprimere la probabilità legata ad un'osservabile macroscopica X qualsiasi in termini di una *funzione entropia* $s(x)$, nella forma $P_n(x) \propto e^{ns(x)/k_B}$, così che il valore $x = \bar{x}$ che massimizza $s(x)$ è il valore di equilibrio termodinamico per X (in analogia con il Principio di massima entropia). L'idea di Einstein era di poter studiare le piccole fluttuazioni dall'equilibrio attraverso lo sviluppo quadratico di $s(x)$ nell'intorno di $x = \bar{x}$. ([5]). In un contesto di grandi deviazioni, questa teoria viene tradotta dal fondamentale risultato del *Principio di grandi deviazioni*, che mette in luce l'intimo legame che esiste tra entropia s e *rate function* I . Ma l'aspetto veramente rilevante è che, oltre ad essere reinterpretata, la Teoria delle fluttuazioni di Einstein viene soprattutto ampliata dalle grandi deviazioni: come dice il nome, tale teoria permette infatti lo studio di fluttuazioni anche molto lontane dall'equilibrio.

Il linguaggio matematico delle grandi deviazioni si adatta perfettamente a quello probabilistico della meccanica statistica, tant'è che la teoria delle grandi deviazioni può essere vista come la cornice matematica appropriata in cui esporre la meccanica statistica stessa. È stato persino

sostenuto ([3]) che, volendo fare un paragone fisico, come la geometria differenziale è il formalismo matematico proprio della relatività generale, la teoria delle grandi deviazioni può considerarsi quello proprio della meccanica statistica. Reinterpretando infatti la meccanica statistica con un linguaggio di grandi deviazioni, molti dei risultati fondamentali che le sono propri ed alcuni principi termodinamici emergono in maniera naturale all'interno di una cornice coerente e autoconsistente. Tra questi, il legame tra l'entropia e l'energia libera di Helmholtz, connesse dualmente dalla trasformata di Legendre, i principi variazionali di massima entropia e di minima energia libera che caratterizzano lo stato di equilibrio di un sistema, o ancora l'equivalenza tra l'ensemble microcanonico e canonico. Per di più le tecniche di grandi deviazioni si stanno verificando molto efficaci per lo studio dei sistemi non in equilibrio, e ad oggi la teoria delle grandi deviazioni sembra essere la base matematica appropriata per costruire una teoria generale per questi sistemi.

L'obbiettivo di questa breve tesi è di esporre i principi matematici e le tecniche fondamentali della teoria delle grandi deviazioni, e mostrare come questo linguaggio si adatti perfettamente ai concetti e agli intenti della meccanica statistica di equilibrio, avendo come riferimento guida il legame tra la Teoria delle fluttuazioni di Einstein e la teoria delle grandi deviazioni.

Il lavoro condotto si articola in tre parti:

- nel Capitolo 1 vengono introdotti i risultati matematici fondamentali della teoria delle grandi deviazioni, con una formulazione più volta all'applicazione piuttosto che al rigore matematico, attraverso anche l'esposizione di semplici esempi;
- nel Capitolo 2 si esprimono i principi basilari della meccanica statistica di equilibrio in un formalismo di grandi deviazioni. In particolare si ridefiniscono in quest'ottica l'entropia, l'energia libera di Helmholtz e specialmente lo stato di equilibrio di un'osservabile macroscopica. Viene inoltre messo in luce come i principi variazionali di massima entropia e minima energia libera emergano in maniera naturale se si utilizza un linguaggio di grandi deviazioni, e per concludere si rende esplicito il legame tra queste ultime e la Teoria delle fluttuazioni di Einstein;
- infine nel Capitolo 3 si applica quanto esposto nei precedenti due capitoli al modello di Ising bidimensionale, che verrà trattato in approssimazione di campo medio. Si ricaveranno tramite tecniche di grandi deviazioni alcuni risultati fondamentali del modello, in particolare gli stati di equilibrio per la magnetizzazione media per spin a campo esterno nullo al variare della temperatura. A conclusione verrà trattato il fenomeno della rottura spontanea di simmetria del sistema, la cui analisi in un'ottica di grandi deviazioni risulta molto immediata ed intuitiva e, senza entrare in una trattazione analitica, verrà discusso brevemente come tale ottica permette di esaminare anche il caso in cui il modello venga risolto esattamente e non solo in approssimazione di campo medio.

Capitolo 1

Teoria delle grandi deviazioni

In questo capitolo verranno presentati i risultati fondamentali della teoria delle grandi deviazioni. La formulazione utilizzata non sarà strettamente rigorosa dal punto di vista matematico, ma sarà più orientata all'applicazione diretta. Inoltre si limiterà lo studio della teoria a variabili casuali reali, puramente discrete o puramente continue.

In particolare le variabili discrete che si considereranno saranno sempre tali da convergere debolmente a variabili continue. Ossia data la probabilità $P(A_n \in da)$ che A_n assuma valori nell'intervallo $[a, a + da]$, sarà quindi possibile passare al *limite del continuo* $P(A_n \in da) \rightarrow p(A_n \in da) da$ per $n \rightarrow +\infty$, con n parametro naturale da cui dipende la variabile A_n .

La semplificazione delle nozioni matematiche, che nella formulazione originale coinvolgono nozioni di topologia e teoria della misura, e le limitazioni di cui sopra sono giustificate per la maggior parte delle applicazioni, in particolare quelle volte alla meccanica statistica.

Prima di trattare le grandi deviazioni sotto il profilo teorico, verranno illustrati alcuni esempi di grandi deviazioni. Questo sia per inquadrare intuitivamente i concetti fondamentali di questa teoria, sia per evidenziare il contesto da cui le grandi deviazioni emergono. Gli esempi proposti saranno ripresi successivamente lungo il corso del capitolo per dare di volta in volta un senso immediato e pratico ai nuovi risultati teorici introdotti.

1.1 Esempi di grandi deviazioni

Vengono successivamente discussi due esempi di grandi deviazioni, uno riguardante una variabile casuale discreta, l'altro due variabili casuali continue.

1.1.1 Variabile casuale discreta: lancio di una moneta

Sia data la variabile casuale X_i "lancio di una moneta". Essa può assumere i valori 0 (croce) o 1 (testa) con egual probabilità $1/2$. Si consideri ora una sequenza di n lanci $X = (X_1, X_2, \dots, X_n)$ e si definisca la variabile "frazione di teste in n lanci", ovvero la media aritmetica

$$T_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i.$$

Si vuole conoscere la probabilità $P(T_n = t)$ che T_n assuma uno dei valori $t = \{0, 1/n, 2/n, \dots, 1\}$. Dal momento che la probabilità di ottenere una certa sequenza X è $P(X) = 1/2^n$, e poiché i lanci sono indipendenti si ha

$$P(T_n = t) = \sum_{X|T_n(X)=t} P(X) = \sum_{X|T_n(X)=t} 1/2^n. \quad (1.1)$$

La probabilità cercata equivale alla probabilità di ottenere $k = tn$ teste in n lanci, la quale è espressa dalla distribuzione binomiale

$$P(k, n) = \binom{n}{k} p^n (1-p)^{n-k} \quad \text{con } p = 1/2.$$

Per la 1.1 si ottiene dunque

$$P(T_n = t) = \frac{1}{2^n} \frac{n!}{(tn)![(1-t)n]}.$$

Considerando ora un grande numero di lanci ($n \rightarrow +\infty$) si può approssimare l'espressione della probabilità $P(T_n = t)$ tramite la *formula di Stirling* $n! \approx n^n \exp^{-n}$. Si ricava allora che nel limite $n \rightarrow +\infty$ il contributo dominante della probabilità ha una forma

$$P(T_n = t) \underset{n \rightarrow +\infty}{\approx} e^{-nI(t)} \quad \text{con } I(t) = \ln 2 + t \ln(t) + (1-t) \ln(1-t) \quad t \in [0, 1]. \quad (1.2)$$

Questa approssimazione è un esempio di grandi deviazioni, ossia un'approssimazione nella forma esponenziale decrescente con velocità di caduta data dalla funzione $I(t)$ chiamata appunto *rate function*. Si osserva che $I(t)$ è positiva e strettamente convessa per tutti i $t \in [0, 1]$ e che il suo unico minimo nonché zero si ha a $t = 1/2$. È importante notare inoltre che *il minimo della rate function coincide con il valore che massimizza la probabilità, ossia il valore attorno al quale la probabilità si concentra sempre di più al crescere di n .*

1.1.2 Variabile casuale continua: gaussiana ed esponenziale

Si consideri ora una sequenza X di n variabili continue X_i che assumono valori in \mathbb{R} . Siano esse indipendenti e identicamente distribuite (IID) con pdf $p(x_i)$, e se ne definisca la media aritmetica

$$S_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i.$$

La probabilità $P(S_n \in ds)$ che S_n assuma un valore nell'intervallo $[s, s + ds]$ è data da

$$P(S_n \in ds) = \int_{x \in \mathbb{R}^n | s < S_n(x) < s + ds} p(x) dx,$$

dove $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ è il vettore dei valori assunti dalla sequenza X , e

$$p(x) = p(x_1, x_2, \dots, x_n) = p(x_1)p(x_2)\dots p(x_n) = \prod_{i=1}^n p(x_i)$$

la pdf ad essa associata, essendo per ipotesi le X_i indipendenti e identicamente distribuite. In termini della densità di probabilità questo si traduce come

$$p_n(s) = \int_{x \in \mathbb{R}^n | S_n(x) = s} p(x) dx = \int_{x \in \mathbb{R}^n} \delta(S_n(x) - s) p(x) dx. \quad (1.3)$$

Si esaminino ora i casi in cui le variabili X_i siano distribuite o con una pdf $p(x_i)$ gaussiana

$$p(x_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-n\left(\frac{x_i - \mu}{\sqrt{2\sigma}}\right)^2}$$

oppure con una pdf esponenziale

$$p(x_i) = \frac{1}{\mu} e^{-x_i/\mu} \quad x_i, \mu > 0.$$

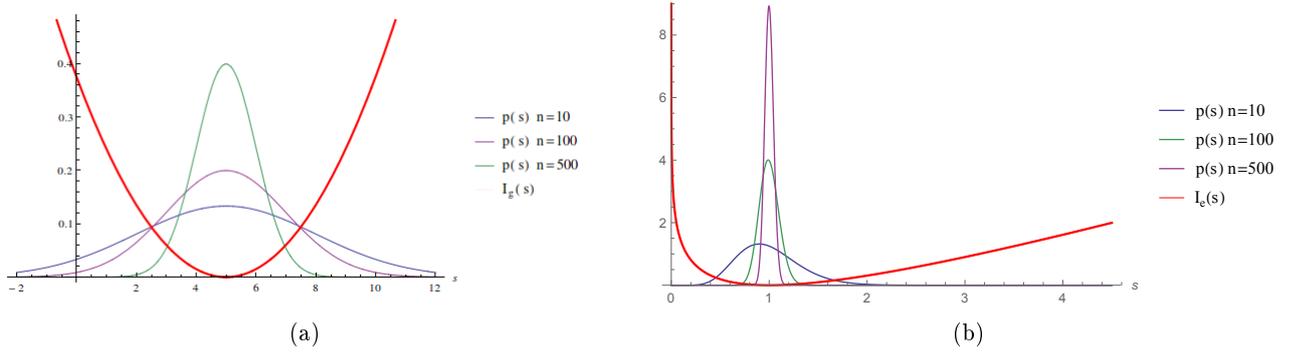


Figura 1.1: (a) Densità di probabilità $p(s)$ per la distribuzione gaussiana ($\mu = 5$, $\sigma = 1$) per valori crescenti di n , con la corrispondente *rate function* $I_g(s)$. (b) Analogico per la distribuzione esponenziale ($\mu = 1$) con *rate function* $I_e(s)$.

Risolvendo 1.3 per la pdf gaussiana si ottiene

$$p_n(s)_{gauss} = \frac{\sqrt{n}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-n\left(\frac{s-\mu}{\sqrt{2}\sigma}\right)^2}$$

che per grandi n può essere approssimata come

$$p_n(s)_{gauss} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{1/2 \ln n - n I_g(s)} \approx e^{-n I_g(s)} \quad \text{con} \quad I_g(s) = \left(\frac{s-\mu}{\sqrt{2}\sigma}\right)^2 \quad s \in \mathbb{R}, \quad (1.4)$$

essendo il termine $1/2 \ln n$ trascurabile per $n \rightarrow +\infty$ rispetto al termine $n I_g(s)$. Analogamente per la distribuzione esponenziale la risoluzione della 1.3 porta a

$$p_n(s)_{exp} = \frac{n^n s^{(n-1)}}{\mu^n (n-1)!} e^{-n \frac{s}{\mu}}.$$

Per n grandi $n-1 \approx n$ e ricorrendo ancora una volta alla formula di Stirling si ottiene

$$p_n(s)_{exp} \approx e^{-n I_e(s)} \quad \text{con} \quad I_e(s) = \frac{s}{\mu} - \ln \frac{s}{\mu} - 1 \quad s > 0. \quad (1.5)$$

Le espressioni 1.4 e 1.5 sono un altro esempio di grandi deviazioni: in entrambi i casi l'andamento dominante della densità di probabilità per $n \rightarrow +\infty$ è esponenzialmente decrescente in n con velocità di caduta rispettivamente $I_g(s)$ e $I_e(s)$. Si osserva che la forma analitica della *rate function* $I(s)$ dipende dal *tipo* di variabile considerata. Ciò nonostante entrambe le *rate function* $I_g(s)$ e $I_e(s)$ presentano dei caratteri comuni: sono entrambe strettamente convesse e il loro unico minimo nonché zero corrisponde al valore della variabile attorno al quale si concentra la probabilità al crescere di n .

Da questi esempi emerge chiaramente il vantaggio di poter scrivere il comportamento limite della probabilità o della pdf in una forma di grandi deviazioni. Tramite la *rate function* $I(s)$ si può infatti avere una descrizione dettagliata e globale delle fluttuazioni della variabile attorno al suo valore tipico (quello che massimizza la probabilità), dalle fluttuazioni in un suo intorno alle fluttuazioni che si discostano molto da esso. Questo dà una prima giustificazione al perché viene utilizzato “grandi” in “teoria di grandi deviazioni”.

1.2 Principio di grandi deviazioni

Come emerso dagli esempi precedenti il risultato centrale della teoria delle grandi deviazioni è espresso dall'approssimazione esponenziale $P_n \approx e^{-nI}$ per $n \rightarrow +\infty$, con P_n probabilità riferita a

una variabile casuale dipendente dal parametro n e I funzione positiva. Il fatto che una variabile A_n ammetta per la sua probabilità una forma di questo tipo è espresso dal fondamentale *Principio di grandi deviazioni*.

Principio di grandi deviazioni (Large deviation principle LDP). *Sia data A_n variabile casuale dipendente dal parametro $n \in \mathbb{N}$, e sia $P(A_n \in da)$ la probabilità che A_n assuma un valore nell'intervallo $[a, a + da]$ con $a \in \mathbb{R}^d$. Se esiste*

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} -\frac{1}{n} \ln P(A_n \in da) = I(a) \quad (1.6)$$

con $I(a) : D \subseteq \mathbb{R}^d \rightarrow [0, +\infty[$ *funzione continua,*

allora si dice che A_n soddisfa il Principio di grandi deviazioni con rate function $I(a)$.

Il significato di questo limite è proprio che per n molto grande il *comportamento dominante* della probabilità P_n è esponenzialmente decrescente nella prima potenza di n . Infatti dire che A_n soddisfa il LDP equivale a dire che la probabilità P_n può essere scritta come

$$P(A_n \in da) = e^{-nI(a) + o_{+\infty}(n)}$$

dove $o_{+\infty}(n)$ sono termini trascurabili rispetto ad n per $n \rightarrow +\infty$. Prendendo allora il limite 1.6 di questa espressione si ottiene

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} -\frac{1}{n} \ln P(A_n = a) = I(a) - \frac{o_{+\infty}(n)}{n} = I(a)$$

essendo $o_{+\infty}(n)/n \rightarrow 0$. Questo giustifica la notazione $P_n \underset{n \rightarrow +\infty}{\approx} e^{-nI}$, che in un contesto di grandi deviazioni viene convenzionalmente scritta $P_n \underset{n \rightarrow +\infty}{\asymp} e^{-nI}$ con l'utilizzo del simbolo \asymp (asintotico a). D'ora in poi si assumerà sempre quest'ultima notazione.

Richiedere che il comportamento di P_n sia esponenzialmente decrescente in n ha come diretta conseguenza che il limite 1.6 deve esistere positivo sia con $I(a)$ non identicamente nulla sia con $I(a) \neq +\infty$. Positivo perché se la *rate function* $I(a)$ assumesse valori negativi, si otterrebbe un comportamento divergente della probabilità per $n \rightarrow +\infty$.

Se si avesse $I(a) \equiv 0$ allora la probabilità P_n decadrebbe più lentamente di e^{-na} con $a > 0$, ossia P_n sarebbe *sub-esponenziale* in n . Tuttavia la *rate function* può essere nulla in un *numero finito* di punti, e anzi sono proprio questi i punti importanti per la conoscenza del comportamento asintotico della variabile, dal momento che i valori per cui si annulla $I(a)$ sono quelli che A_n assume con più probabilità per $n \rightarrow +\infty$.

Infine se fosse $I(a) = +\infty$, P_n decadrebbe più velocemente di e^{-na} con $a > 0$, e quindi P_n sarebbe *super-esponenziale* in n .

Si può equivalentemente esprimere il Principio di grandi deviazioni per una variabile A_n riferendosi alla funzione densità di probabilità p_n invece che alla probabilità P_n . Se si esplicita la probabilità come

$$P(A_n \in [a, a + da]) = p_n(a)da,$$

e si prende il limite di grandi deviazioni per questa espressione, si ha

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} -\frac{1}{n} \ln P(A_n \in [a, a + da]) = \lim_{n \rightarrow +\infty} -\frac{1}{n} \ln p_n(a) - \frac{1}{n} \ln da = \lim_{n \rightarrow +\infty} -\frac{1}{n} \ln p_n(a) \quad (1.7)$$

Dove l'ultima uguaglianza segue dall'assumere da come arbitrario elemento infinitesimo ma non nullo. Se A_n soddisfa il Principio di grandi deviazioni allora

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} -\frac{1}{n} \ln p_n(a) = I(a) \quad \text{ovvero} \quad p_n(a) \asymp e^{-nI(a)}.$$

Viceversa sempre ricorrendo al limite 1.7 è facile vedere che se per grandi n la pdf di A_n assume la forma $p_n(a) \approx e^{-nI(a)}$ allora A_n soddisfa il Principio di grandi deviazioni.

Dunque dire che A_n soddisfa il LDP significa che $P_n \underset{n \rightarrow +\infty}{\asymp} e^{-nI}$ o equivalentemente che $p_n \underset{n \rightarrow +\infty}{\asymp} e^{-nI}$.

Si può riassumere concettualmente quanto finora detto come segue: *tutte le variabili casuali A_n che soddisfano il LDP sono caratterizzate da uno stesso comportamento universale: l'andamento esponenzialmente decrescente della loro probabilità (o della loro pdf) per grandi n . Ciò che invece caratterizza tale andamento per ciascuna A_n è la sua rate function. Come visto anche negli esempi, la forma funzionale della rate function dipende infatti dal tipo di variabile in considerazione. La rate function $I(a)$ contiene quindi tutta l'informazione sull'andamento limite di P_n al variare di a , ossia l'informazione sulle fluttuazioni di A_n . Conoscere la $I(a)$ di A_n equivale perciò a conoscere l'andamento asintotico di A_n .*

Gran parte della teoria delle grandi deviazioni è perciò volta allo sviluppo di metodi per capire se una data variabile A_n soddisfa il LDP e successivamente per ricavare la sua rate function. A tal fine si possono seguire essenzialmente due strade:

- **metodo diretto:** si esplicita P_n o di p_n e si ricava nel limite $n \rightarrow +\infty$ una forma di grandi deviazioni tramite opportune approssimazioni;
- **metodo indiretto:**
 - o ci si avvale di alcune funzioni $f(A_n)$ di A_n le cui proprietà possono essere utilizzate per inferire che A_n soddisfa il LDP (*Teorema di Gärtner-Ellis*);
 - o si mette in relazione A_n con un'altra variabile B_n che si conosce soddisfare il LDP e si deriva da questo un LDP per A_n (*Principio di contrazione*).

Il metodo diretto è quello a cui si è ricorso negli esempi della sezione 1.1. Tuttavia non è sempre di facile utilizzo, in particolare per variabili non IID. Per questo metodi di calcolo alternativo e spesso più immediato sono forniti dal Teorema di Gärtner-Ellis e dal Principio di contrazione.

1.3 Il Teorema di Gärtner-Ellis

Il teorema si basa sulla conoscenza di un'importante funzione di A_n , la *Scaled Cumulating Generating Function $\lambda(k)$ di A_n (SCGF)*, definita come:

$$\lambda(k) = \lim_{n \rightarrow +\infty} \ln \langle W_n(k) \rangle \tag{1.8}$$

con

$$W_n(k) = e^{nkA_n} = \int_{\mathbb{R}^d} e^{nka} p_n(a) da \quad k \in D \subseteq \mathbb{R}^d.$$

Il nome di $\lambda(k)$ deriva proprio dal fatto che tale funzione si costruisce a partire da $W_n(k)$ funzione *generatrice dei momenti* di A_n . È proprio la SCGF la funzione ausiliaria che permette indirettamente di inferire un LDP per A_n e calcolare la sua $I(a)$.

Teorema di Gärtner-Ellis (GE). *Sia A_n una variabile casuale che assume valori in \mathbb{R}^d dipendente dal parametro $n \in \mathbb{N}$, e sia data la sua Scaled Cumulating Generating Function $\lambda(k)$. Se $\lambda(k)$ esiste ed è differenziabile per ogni $k \in D \subseteq \mathbb{R}^d$, allora A_n soddisfa il LDP e la sua rate function $I(a)$ è data dalla $\lambda(\mathbf{k})^*$, **trasformata di Legendre-Fenchel di $\lambda(\mathbf{k})$** :*

$$I(a) = \lambda^*(k) = \sup_{k \in D} \{k \cdot a - \lambda(k)\} \tag{1.9}$$

con $k \cdot a$ prodotto scalare in \mathbb{R}^d tra k e a .

Il grosso vantaggio introdotto dal Teorema di GE è quello di riuscire a stabilire il LDP e la *rate function* $I(a)$ per una data A_n senza conoscerne esplicitamente la densità di probabilità $p(a)$. Ciò nonostante non sempre $\lambda(k)$ esiste, e per di più non tutti i tipi di *rate function* possono essere ottenute tramite la trasformata di Legendre-Fenchel di $\lambda(k)$ (queste considerazioni verranno trattate più approfonditamente nella sezione 1.3.3).

È importante notare che nel caso in cui $\lambda(k)$ oltre ad essere differenziabile sia anche *strettamente convessa*, la trasformata di Legendre-Fenchel si riduce alla semplice *trasformata di Legendre*:

$$I(a) = \{a \cdot k(a) - \lambda(k(a))\}$$

con $k(a) \in \mathbb{R}^d$ l'unica radice dell'equazione $\nabla\lambda(k) = a$. Questa è una circostanza che si verifica molto frequentemente nelle applicazioni.

1.3.1 Teorema di Cramér

Nel caso in cui la variabile casuale A_n sia una *media aritmetica* di una sequenza di variabili IID

$$A_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i, \quad (1.10)$$

allora il Teorema di GE si riduce ad un risultato classico della teoria delle probabilità, il *Teorema di Cramér*, storicamente antecedente al Teorema di GE, il quale poi ne ampliò il risultato. In questo specifico contesto il calcolo della SCGF è molto semplice. Infatti si ha

$$\begin{aligned} \lambda(k) &= \lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{1}{n} \ln \langle e^{nk \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i} \rangle \stackrel{\text{indep.}}{=} \lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{1}{n} \ln \prod_{i=1}^n \langle e^{kX_i} \rangle \\ &\stackrel{\text{id. distr.}}{=} \lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{1}{n} \ln (\langle e^{kX_i} \rangle)^n = \ln \langle e^{kX} \rangle \end{aligned} \quad (1.11)$$

dove X è una qualsiasi delle X_i . La $\lambda(k)$ così ottenuta è differenziabile e quindi rispetta le ipotesi del Teorema di GE. Si ha dunque che tutte le variabili del tipo 3.13 soddisfano il LDP, e per ottenere la loro *rate function* basterà calcolare l'ultima espressione della 1.11 e poi prenderne la trasformata di Legendre-Fenchel. Ad esempio a questo tipo di SCGF si rifanno le variabili con pdf gaussiana e esponenziale analizzate nel paragrafo 1.1. Per la pdf gaussiana si ha che

$$\lambda(k) = \ln \langle e^{kX} \rangle = \ln \int_{\mathbb{R}} e^{kx} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx,$$

e svolgendo l'integrale a ultimo membro si ottiene

$$\lambda(k) = k\mu + \frac{\sigma^2}{2} k^2 \quad k \in \mathbb{R}.$$

Come previsto la SCGF è differenziabile, e poiché inoltre $\lambda''(k) = \sigma^2 > 0 \quad \forall k \in \mathbb{R}$, $\lambda(k)$ è strettamente convessa, e quindi il calcolo della trasformata di Legendre-Fenchel si riduce a quello della trasformata di Legendre

$$I(s) \stackrel{k \in \mathbb{R}}{=} \{sk(s) - \lambda(k(s))\} \quad \text{con} \quad k(s) = (\lambda')^{-1}(s) = \frac{s - \mu}{\sigma^2},$$

da cui

$$I(s) = \left(\frac{s - \mu}{\sqrt{2\sigma}} \right)^2$$

che è proprio il risultato della 1.4.

Analogamente per la variabile con pdf esponenziale si ottiene

$$\lambda(k) = \ln \langle e^{kX} \rangle = -\ln(1 - k\mu) \quad k \in D = \{k \in \mathbb{R} | k < 1/\mu\}.$$

Calcolandone ora la trasformata di Legendre (infatti $\lambda''(k) = \frac{\mu^2}{(1-k\mu)^2} > 0 \quad \forall k \in D$) si ha

$$I(s) = \frac{s}{\mu} - \ln \frac{s}{\mu} - 1 \quad s > 0,$$

in accordo con la 1.5.

1.3.2 Teorema di Varadhan

Un altro notevole risultato legato al Teorema di GE è il Teorema di Varadhan. Tale teorema può essere considerato come una generalizzazione dell'inverso del Teorema di Gärtner-Ellis.

Teorema di Varadhan. *Sia A_n una variabile casuale con pdf $p_n(a)$ che soddisfa il LDP con rate function $I(a)$. Sia dato il funzionale*

$$W_n[f] = E[e^{nf(A_n)}] = \int_{\mathbb{R}^d} p_n(a) e^{nf(a)} da$$

con $f(A_n)$ arbitraria funzione continua e limitata della variabile A_n , e si definisca la funzione di $W_n[f]$

$$\lambda[f] = \lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{1}{n} \ln W_n[f].$$

Allora

$$\lambda[f] = \lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{1}{n} \ln W_n[f] = \sup_{a \in \mathbb{R}^d} \{f(a) - I(a)\}.$$

Non è difficile convincersi di questo risultato. In maniera non rigorosa, se A_n soddisfa il LDP vuol dire che il funzionale W_n nel limite di $n \rightarrow +\infty$ può essere scritto come

$$W_n[f] \asymp \int_{\mathbb{R}^d} e^{n[f(a)-I(a)]} da.$$

Data la forma esponenziale dell'integrando per n grandi si può pensare di approssimare l'integrale con l'*approssimazione di Laplace*. L'approssimazione di Laplace consiste nel stimare un integrale di questa forma con il valore massimo del suo integrando, dal momento che gli altri valori danno un contributo trascurabile rispetto a quest'ultimo. Si ottiene così per $W_n[f]$

$$W_n[f] \asymp \int_{\mathbb{R}^d} e^{n[f(a)-I(a)]} da \approx e^{n \sup_{a \in \mathbb{R}^d} \{f(a)-I(a)\}},$$

L'ordine di tale approssimazione è giustificata nel contesto delle grandi deviazioni, in quanto i termini trascurati sono sub-esponenziali in n come quelli del LDP. Definendo ora con un limite simile a quello di grandi deviazioni il funzionale

$$\lambda[f] = \lim_{n \rightarrow +\infty} \ln W_n[f]$$

si ottiene proprio

$$\lambda[f] = \sup_{a \in \mathbb{R}^d} \{f(a) - I(a)\}.$$

Il Teorema di Varadhan si collega a quello di Gärtner-Ellis considerando $f(a) = k \cdot a$, per la quale la $\lambda[f]$ è

$$\lambda(k) = \sup_{a \in \mathbb{R}^d} \{k \cdot a - I(a)\}$$

che non è altro che la SCGF di A_n . Dunque se A_n soddisfa un LDP con *rate function* $I(a)$, allora la sua SCGF $\lambda(k)$ è la trasformata di Legendre-Fenchel di $I(a)$ ([3]). Proprio in questo senso il Teorema di Varadhan può essere inteso come l'inverso del Teorema di Gärtner-Ellis.

1.3.3 Convessità di $I(a)$ e differenziabilità di $\lambda(k)$

Come già sottolineato precedentemente, il Teorema di Gärtner-Ellis permette di ricavare $I(a)$ per A_n attraverso la trasformata di Legendre-Fenchel senza conoscere la pdf $p_n(a)$. Inoltre il calcolo analitico di $I(a)$ risulta molto più agevole, come visto negli esempi. Non sempre però la $\lambda(k)$ esiste. Questo succede tipicamente quando la variabile non soddisfa il LDP, ma la non esistenza della SCGF non è comunque una condizione sufficiente a stabilire che A_n non soddisfa il LDP. Inoltre non tutte le *rate function* possono essere calcolate tramite λ^* ([3]). Questa seconda eventualità è legata ad alcune proprietà della trasformata di Legendre-Fenchel con cui $I(a)$ è definita.

Vengono qui di seguito messe in evidenza quelle proprietà di tale trasformata importanti a capire il perché delle ipotesi del Teorema di Gärtner-Ellis e i limiti della sua applicabilità.

Sia data la trasformata di Legendre-Fenchel (abbr. TLF)

$$\lambda(k) = I^*(a) = \sup_k \{k \cdot a - I(a)\}$$

Allora:

1. $\lambda(k) = I^*$ è sempre una funzione convessa, anche quando I non lo è.
2. La TLF è in generale non *involutiva*, cioè applicandola di seguito due volte non si ottiene l'identità:

$$\lambda^* = I^{**} \neq I \quad \text{ossia} \quad I = \lambda^* \leftrightarrow \lambda = I^*$$

La trasformata di Legendre è invece sempre involutiva:

$$\lambda^* = I^{**} = I \quad \text{ossia} \quad I = \lambda^* \leftrightarrow \lambda = I^*$$

3. Se I non è convessa la TLF λ^* di λ , non ritorna I ma il suo *inviluppo convesso* I^{**} , e si ha $I^{**} \leq I$.
4. L'inviluppo convesso I^{**} di I ha la stessa TLF di I , ossia $(I^{**})^* = I^* = \lambda$. In generale funzioni aventi lo stesso inviluppo convesso hanno la stessa TLF.
5. λ non è differenziabile se I non è strettamente convessa. In particolare il punto di non differenziabilità k_c di λ coincide con il valore della pendenza dell'inviluppo convesso di I .

Una rappresentazione grafica di queste proprietà è data in Figura 1.2 e in Figura 1.3.

Da queste proprietà deriva che I può essere calcolata come λ^* *solamente* se I è convessa. Ci sono allora due possibilità:

- I è strettamente convessa $\longrightarrow \lambda = I^*$ è differenziabile.
- I è convessa ma non strettamente convessa $\longrightarrow \lambda = I^*$ non è differenziabile.

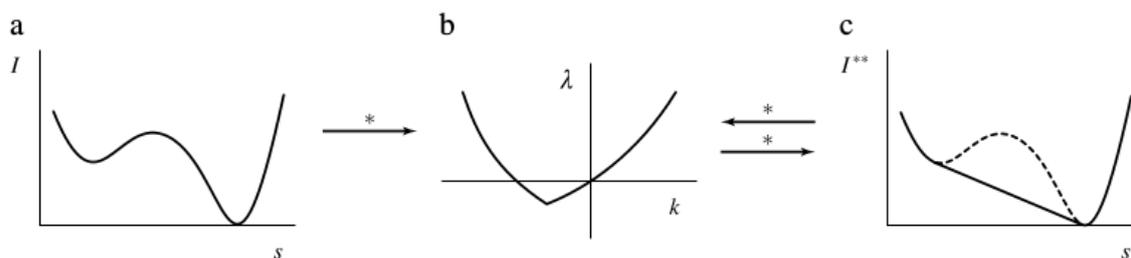


Figura 1.2: TLF che connette una *rate function* I non convessa (a) alla sua SCGF λ (b), e questa all'involuppo convesso I^{**} di I (c). Le frecce illustrano la relazione $I^* = \lambda$, $\lambda^* = I^{**}$, $(I^{**})^* = \lambda$.

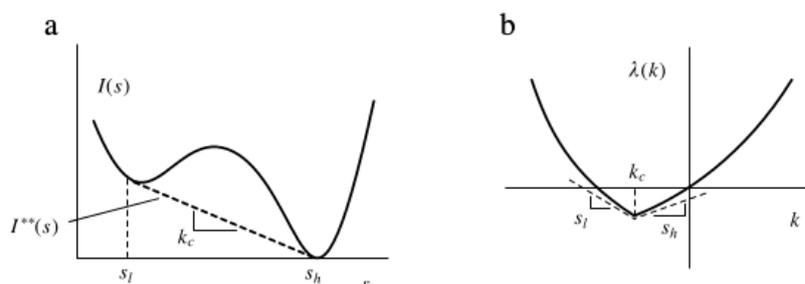


Figura 1.3: (a) *Rate function* I non convessa e il suo involuppo convesso I^{**} . (b) SCGF associata a I che λ che presenta un punto di non differenziabilità al punto k_c .

La differenziabilità di λ è una condizione sufficiente ma non necessaria per avere $I = \lambda^*$. Infatti se si considera una funzione convessa ma non strettamente convessa si ha comunque $I = \lambda^*$ ma $\lambda = I^*$ non è differenziabile. Il problema con le funzioni convesse ma non strettamente convesse è che dalla sola conoscenza di λ non possono essere distinte da funzioni concave (proprietà 3 e 4). L'unica possibilità per essere sicuri che $I = \lambda^*$ in modo univoco senza alcuna conoscenza preliminare di I è che λ sia differenziabile.

Questo spiega le ipotesi del Teorema di Gärtner-Ellis e nel contempo ne mette in luce il principale limite: esso può essere utilizzato solamente per calcolare *rate functions* I che sono *strettamente convesse*.

1.4 Principio di contrazione

Un altro metodo indiretto per stabilire se una variabile A_n soddisfa il LDP è quello di derivarlo da un'altra variabile B_n che lo soddisfa e tale che $A_n = f(B_n)$. Questo è quanto espresso dal *Principio di contrazione*.

Principio di contrazione. Sia B_n una variabile casuale che soddisfa il LDP con *rate function* $I_B(b)$, e si consideri un'altra variabile A_n tale che $A_n = f(B_n)$ con f funzione continua. Allora A_n soddisfa il LDP con *rate function* $I_A(a)$ data da:

$$I_A(a) = \inf_{b|f(b)=a} I_B(b).$$

È semplice ricavare questo risultato scrivendo $p_{A_n}(a)$ in termini della pdf di B_n

$$p_{A_n}(a) = \int_{b|f(b)=a} p_{B_n}(b) db.$$

Poiché B_n soddisfa il LDP, si ha

$$p_{A_n}(a) \asymp \int_{b|f(b)=a} e^{-I_B(b)} db.$$

Applicando ora l'approssimazione di Laplace, si stima l'integrale con il termine massimo dell'integrando, il quale corrisponde al minimo di $I_{B_n}(b)$ con il vincolo $f(b) = a$. Si ottiene allora

$$p_{A_n}(a) \asymp e^{-nI_A(a)} \quad \text{con} \quad I_A(a) = \inf_{b|f(b)=a} I_B(b).$$

Se f è una funzione biettiva con inversa f^{-1} allora $I(a)$ diventa semplicemente $I_A(a) = I_B(f^{-1}(a))$. Se invece f non è biettiva allora ci possono essere più di un b tale che $f(b) = a$, e quindi per ottenere I_A si contrae l'informazione della *rate function* I_B al valore che la rende minima.

L'interpretazione del principio di contrazione può essere espressa dicendo che la probabilità di ogni fluttuazione può essere approssimata, tramite l'approssimazione di Laplace, con la probabilità dell'evento più probabile che dà origine a tale fluttuazione.

1.5 Grandi deviazioni e statistica

La teoria delle grandi deviazioni può essere vista anche come generalizzazione di due risultati centrali della statistica: la *Legge dei Grandi Numeri* e il *Teorema del Limite Centrale*.

Legge dei Grandi Numeri

Si consideri una *rate function* $I(a)$ che presenti un solo minimo nonché zero per $a = a^*$. Come già sottolineato in precedenza, questo è l'unico valore attorno al quale la *probabilità si concentra sempre di più al crescere di n* , dal momento che solamente per $a = a^*$ $P(A_n \in da)$ non decade esponenzialmente. Si ha allora che in un intorno di a^* vale

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} P(A_n \in [a^*, a^* + da]) = 1.$$

a^* è dunque il valore più probabile ossia il *valore tipico o medio* di A_n . Esiste quindi un valore caratteristico al quale la variabile tende con probabilità pari a 1 al crescere del parametro n , e questo non è altro che quanto affermato dalla Legge dei Grandi Numeri. Le grandi deviazioni tuttavia precisano questo risultato, fornendo anche l'informazione su *quanto velocemente* A_n converga al suo valore medio. Infatti utilizzando l'approssimazione di Laplace si ottiene

$$P(A_n \in B) = \int_B P(A_n \in da) \asymp \int_B e^{-nI(a)} da \asymp e^{-n \inf_{a \in B} I(a)}$$

dove B rappresenta un intervallo di valori di A_n . Dunque $P(A_n \in B) \rightarrow 0$ con velocità esponenziale con n se $a^* \notin B$. Questo per contro significa proprio che $P(A_n \in B) \rightarrow 1$ con velocità esponenziale se $a^* \in B$.

Teorema del Limite Centrale

Si consideri una $I(a)$ differenziabile due volte e sempre con un unico minimo globale nonché zero in $a = a^*$. Allora si può effettuare un'approssimazione parabolica di $I(a)$ all'intorno di a^*

$$I(a) \approx \frac{1}{2} I''(a^*) (a - a^*)^2 + o(a^2),$$

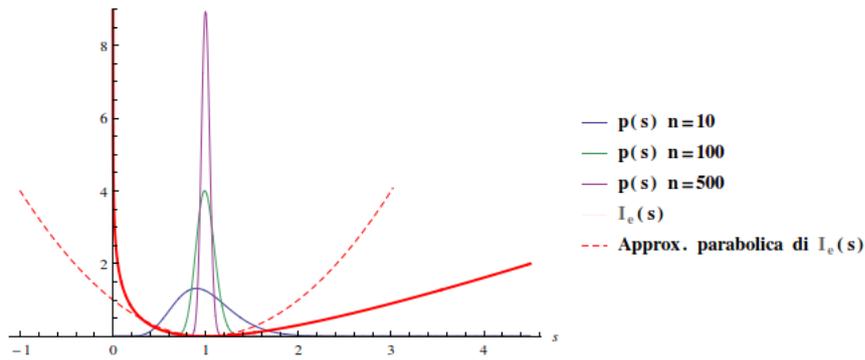


Figura 1.4: Approssimazione parabolica della *rate function* $I_e(s)$ all'intorno di $\mu = 1$. Come si vede l'approssimazione è buona solo per valori di s vicini al valore d'aspettazione.

Questa approssimazione non è altro che la *rate function* di una distribuzione gaussiana:

$$P(A_n \in da) \asymp e^{-n \frac{1}{2} I''(a^*) (a-a^*)^2} da,$$

come era stato ricavato nella 1.4. È fondamentale sottolineare che l'approssimazione quadratica effettuata è valida solo in un intorno di a^* dell'ordine di $O(n^{-1/2})$. Dunque per *piccole deviazioni* attorno a a^* questa approssimazione della *rate function* $I(a)$ è una buona approssimazione. Questo risultato è proprio quanto enuncia il Teorema del Limite Centrale: data la media aritmetica di una sequenza di n variabili indipendenti e identicamente distribuite con valore medio a^* e varianza σ^2 , nel limite di $n \rightarrow +\infty$ tale media si distribuisce seguendo una distribuzione gaussiana, con valore medio a^* e varianza σ^2/n . La teoria delle grandi deviazioni dunque si riduce per le piccole deviazioni proprio al Teorema del Limite Centrale. Poiché invece per *grandi deviazioni* rispetto al valore atteso a^* l'approssimazione quadratica di $I(a)$ non è più corretta, anche le informazioni date dal Teorema del Limite Centrale non sono più utilizzabili, in quanto si esce dal loro dominio di validità. Al contrario la conoscenza globale della *rate function* $I(a)$ permette di qualificare la probabilità anche delle grandi fluttuazioni rispetto a a^* . In questo senso la teoria delle grandi deviazioni può essere vista come un'estensione del Teorema del Limite Centrale, poiché riesce a caratterizzare le piccole come le grandi fluttuazioni di una variabile casuale.

In Figura 1.4 è riportato l'esempio della variabile casuale con distribuzione esponenziale trattato nella sezione 1.1.

Capitolo 2

Teoria delle grandi deviazioni nella meccanica statistica di equilibrio

In questo capitolo si cercherà di riformulare il concetto di stato di equilibrio termodinamico con un formalismo di grandi deviazioni. In particolare si vedrà come lo studio degli stati di equilibrio per un'osservabile macroscopica o macrostato sono riconducibili allo studio di una *rate function* definita in maniera opportuna a seconda dell'ensemble scelto. In questo contesto si rideriveranno i principi variazionali di massima entropia e minima energia libera, il legame tra energia libera e entropia attraverso la trasformata di Legendre, fino ad arrivare a stabilire il legame che unisce *rate function* e entropia associata a un macrostato, mettendo così in luce l'intima connessione tra la Teoria delle fluttuazioni di Einstein e le grandi deviazioni.

2.1 Notazioni e principi base

Vengono di seguito riepilogati i concetti e le notazioni base della meccanica statistica di equilibrio, riformulati in modo da avere un'immediata connessione con il linguaggio delle grandi deviazioni. La trattazione viene sviluppata in un formalismo per variabile continua.¹

- Si considera una sistema composto da N particelle, che possono interagire tra loro tramite un dato potenziale.
- Lo stato collettivo del sistema è descritto nello spazio delle fasi Γ $6N$ -dimensionale dal punto rappresentativo o *microstato* (q, p) , dove $q = (q_1, \dots, q_{3N})$ sono le $3N$ coordinate canoniche e $p = (p_1, \dots, p_{3N})$ i rispettivi momenti coniugati.
- Le interazioni tra le particelle del sistema sono descritte dall'hamiltoniana $H_N(q, p)$. Data H_N si definisce *l'energia media per particella* come $h_N = H_N/N$.
- Il microstato (q, p) è considerato una *variabile casuale continua* distribuita in Γ con una funzione di distribuzione $\rho(q, p)$, in accordo con i vincoli fisici cui è sottoposto il sistema. Lo specificare tali vincoli equivale a scegliere un *ensemble statistico*.
- L'interazione tra le particelle dà origine ad un *comportamento macroscopico o termodinamico* che può essere descritto da poche variabili macroscopiche o macrostati $M_N(q, p)$, funzioni dei microstati (ad esempio le osservabili momento medio, velocità media ecc.).
- La probabilità $P^\rho(M_N \in dm)$ che M_N assuma un valore nell'intervallo $[m, m + dm]$ nell'ensemble con distribuzione ρ è data da

¹Per la trattazione di variabili discrete basterà sostituire gli integrali con le opportune sommatorie. Un esempio di studio di una variabile discreta verrà dato nel Capitolo 3, con l'analisi del modello di Ising.

$$P^\rho(M_N \in dm) = \frac{\int_{\{(q,p) \in \Gamma | M_N \in dm\}} \rho(q,p) d^{3N}q d^{3N}p}{\int_\Gamma \rho(q,p) d^{3N}q d^{3N}p} = \frac{\Omega(m)}{|\Gamma_N|},$$

ossia dal rapporto tra il volume $\Omega(m)$ occupato in Γ dai microstati che presentano un valore di M_N in $[m, m + dm]$, e il volume totale $|\Gamma_N|$ accessibile al sistema, entrambi pesati tramite la densità ρ . Il valore che $M_N(q,p)$ assume all'*equilibrio* è il *valore più probabile* assunto dai microstati nell'ensemble scelto, ossia dal valore m che massimizza $P^\rho(M_N \in dm)$.

- Nel calcolare lo stato di equilibrio per M_N si assume sempre il *limite termodinamico* $N \rightarrow +\infty$, in modo da ottenere stati che sono rappresentativi di sistemi macroscopici.

Il legame tra la meccanica statistica di equilibrio e la teoria delle grandi deviazioni è dato dalla connessione che esiste tra *equilibrio e massimizzazione della probabilità*: nel limite termodinamico infatti i possibili valori di M_N si concentrano in probabilità attorno al valore di equilibrio. Staticamente alla base del comportamento termodinamico vi è dunque la Legge dei Grandi Numeri, la quale come già osservato è una particolare espressione del più esaustivo Principio di grandi deviazioni. Poiché nella quasi totalità dei casi la variabile M_N soddisfa un LDP, la concentrazione di probabilità è esponenzialmente decrescente in N e di conseguenza per descrivere gli stati di equilibrio di M_N e le rispettive fluttuazioni sarà sufficiente studiare un'opportuna *rate function* associata a M_N .

Queste considerazioni sintetizzano l'applicazione delle tecniche di grandi deviazioni nello studio della meccanica statistica di equilibrio. Bisognerà ora vedere come costruire le probabilità e le *rate functions* dei macrostati a seconda dell'ensemble scelto. Verranno trattati successivamente l'ensemble microcanonico, che corrisponde fisicamente ad un sistema isolato con energia fissata, e l'ensemble canonico, che invece corrisponde ad un sistema in contatto con un serbatoio a temperatura T costante. La trattazione di tutti gli altri tipi di ensembles segue estendendo la trattazione di quello microcanonico e canonico.

2.2 Grandi deviazioni dell'energia media h_N

Prima di analizzare le grandi deviazioni di un'osservabile macroscopica M_N qualsiasi, consideriamo il caso $M_N = h_N$, ossia la variabile energia media per particella. Questa osservabile è importante per lo studio di una variabile qualsiasi, ed inoltre permette di evidenziare il legame tra entropia ed energia libera tramite la trasformata di Legendre.

Consideriamo la funzione di distribuzione a priori

$$\rho_{\text{prior}}(q,p) = \frac{1}{|\Gamma_N|}.$$

Questa densità di probabilità corrisponde di fatto alla misura di Lebesgue normalizzata sullo spazio Γ_N . Con la notazione prima introdotta, la probabilità che h_N assuma valori nell'intervallo $[u, u + du]$ rispetto alla ρ_{prior} è data da

$$P(h_N \in du) = \frac{\int_{\{(q,p) \in \Gamma | h_N(q,p) \in du\}} d^{3N}q d^{3N}p}{\int_\Gamma d^{3N}q d^{3N}p} = \frac{\Omega(u)}{|\Gamma_N|} \quad (2.1)$$

Se allora $P(h_N \in du)$ soddisfa il LDP, si può definire la *rate function* $I(u)$

$$I(u) = \lim_{N \rightarrow +\infty} -\frac{1}{N} \ln P(h_N \in du).$$

Essendo $P(h_N \in du) \propto \Omega(u)$, allora se $P(h_N \in du)$ soddisfa il LDP, anche $\Omega(u)$ lo soddisfa. Allora esiste il limite che definisce la *densità di entropia microcanonica* $s(u)$ come

$$s(u) = \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{1}{N} \ln \int_{\{(q,p) \in \Gamma \mid h_N(q,p) \in du\}} d^{3N} q d^{3N} p = \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{1}{N} \ln \Omega(u) \quad (2.2)$$

dove si è posto $K_B = 1$ con K_B costante di Boltzmann.² La *rate function* $I(u)$ si può scrivere così come

$$I(u) = -s(u) + \ln |\Gamma_N|.$$

L'entropia microcanonica $s(u)$ risulta essere l'opposto della *rate function* $I(u)$ associata all'energia media h_N a meno di una costante, la quale tuttavia risulta essere ininfluenza nel caratterizzare il comportamento di grandi deviazioni.

Dunque in definitiva per l'energia media h_N vale

$$P(h_N \in du) \asymp e^{+Ns(u)} du \quad (2.3)$$

Già si può notare che per conoscere i valori all'equilibrio di h_N , studiare l'entropia $s(u)$ equivale a studiare la *rate function* $I(u)$. Si vedrà successivamente come questo fatto risulta opportunamente estendibile allo studio di macrostati M_N qualsiasi.

Si cerca ora di collegare l'energia libera $\varphi(\beta)$ alla SCGF di h_N . La SCGF per h_N è per definizione

$$\lambda(k) = \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{1}{N} \ln \langle e^{Nkh_N} \rangle = \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{1}{N} \ln \int_{\Gamma} \frac{1}{|\Gamma_N|} e^{Nkh_N} d^{3N} q d^{3N} p,$$

dove il valore medio di e^{Nkh_N} è calcolato rispetto alla ρ_{prior} . Sempre la proporzionalità tra $P(h_N \in du)$ e $\Omega(u)$ permette di definire l'energia libera di Helmholtz adimensionale per particella $\varphi(\beta)$ come

$$\varphi(\beta) = \lim_{N \rightarrow +\infty} -\frac{1}{N} \ln Q_N(\beta) \quad (2.4)$$

dove

$$Q_N(\beta) = \int_{\Gamma} e^{Nkh_N} d^{3N} q d^{3N} p \Big|_{\beta=-k} = \int_{\Gamma} e^{-\beta H_N} d^{3N} q d^{3N} p$$

è la funzione di partizione canonica³. La SCGF $\lambda(k)$ risulta dunque

$$\lambda(k) = -\varphi(\beta)|_{\beta=-k} - \ln |\Gamma_N| \quad (2.5)$$

Ossia l'energia libera di Helmholtz per particella è l'opposto della SCGF dell'energia media h_N a meno di una costante.

Le relazioni appena stabilite tra la $I(u)$ e $s(u)$ da un lato, e tra $\lambda(k)$ e $\varphi(\beta)$ dall'altro, permettono di applicare il Teorema di Varadhan e quello di Gärtner-Ellis per esprimere $s(u)$ come la trasformata di Legendre-Fenchel di $\varphi(\beta)$ e viceversa.

Traducendo il Teorema di Varadhan al livello di $s(u)$ e $\varphi(\beta)$ si ha

$$\varphi(\beta) = \inf_u \{\beta u - s(u)\} \quad \text{ossia} \quad \varphi = s^* \quad (2.6)$$

²Se si ha a che fare con particelle identiche, ad esempio in dimensione $d = 3$, i volumi Ω e $|\Gamma_N|$ vanno adimensionalizzati e va effettuato il conteggio corretto degli stati. Questo lo si effettua dividendo entrambi i volumi per $h^{3N} N!$

³Normalmente in termodinamica si usa definire l'energia libera di Helmholtz non come $\varphi(\beta)$ ma come $f(\beta) = \varphi(\beta)/\beta$. Qui viene usata $\varphi(\beta)$ perché tale funzione ha la convenienza di essere sempre concava in β . Inoltre anche per la definizione di $\varphi(\beta)$ valgono gli accorgimenti menzionati per la definizione di $s(u)$ 2.2.

mentre per il Teorema di GE si ottiene

$$s(u) = \inf_{\beta} \{\beta u - \varphi(\beta)\} \quad \text{ossia} \quad s = \varphi^*. \quad (2.7)$$

Il motivo per cui la trasformata di Legendre-Fenchel è espressa ora con l'inf invece che col sup è perché entropia ed energia libera sono definite rispettivamente come l'opposto della *rate function* e della SCGF. Da questo consegue che tutte le proprietà legate alla convessità di $I(u)$ e $\lambda(k)$ si traducono identicamente in termini di *concavità* di $s(u)$ e $\varphi(\beta)$.

La relazione 2.6 esprime un risultato noto in termodinamica, ossia che *l'energia libera è la trasformata di Legendre dell'entropia*. Il Teorema di Varadhan raffina questo risultato, poiché stabilisce che in generale $\varphi(\beta)$ è la trasformata di *Legendre-Fenchel* di $s(u)$, permettendo così di ricavare l'energia libera anche quando l'entropia non è concava. È importante inoltre notare che se la 2.6 è sempre valida, la 2.7 non lo è, come osservato al paragrafo 1.3.3. Dunque *l'energia libera può essere sempre ottenuta come trasformata di Legendre-Fenchel dell'entropia, ma l'entropia può essere ottenuta come trasformata di Legendre-Fenchel dell'energia libera solo se l'entropia risulta strettamente concava*.

2.3 Ensemble microcanonico e ensemble canonico

Ensemble microcanonico

Il problema che ci si pone di analizzare è quello di descrivere l'equilibrio e le fluttuazioni del macrostato M_N in un ensemble microcanonico, ossia ricavare un LDP per M_N sotto il vincolo $h_N = \text{costante}$. L'ensemble microcanonico è caratterizzato da:

- $H_N(q, p) = U$ costante, o equivalentemente $h_N(q, p) = u$ costante
- funzione di distribuzione data da

$$\rho_{mc}(q, p) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(u)} & h_N(q, p) \in du \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

dove $\Omega(u)$ è dato dal numeratore di 2.1.

Per trovare gli stati di equilibrio microcanonici di M_N in un ottica di grandi deviazioni bisogna cercare di esprimere $P^u(M_N \in dm)$ nella forma

$$P^u(M_N \in dm) \asymp e^{-NI^u(m)} dm$$

e successivamente trovare i minimi di $I^u(m)$.

Non sempre è facile esprimere $P^u(M_N \in dm)$ nella forma voluta in maniera diretta. Tuttavia introducendo il concetto di un' *entropia di macrostato* e ponendo determinate ipotesi sulle probabilità *non vincolate* (ossia che si riferiscono alla ρ_{prior}) è molto più semplice dimostrare il LDP per M_N vincolata dall'energia costante:

LDP per M_N nell'ensemble microcanonico. *Siano date le seguenti ipotesi:*

- *Il macrostato M_N non vincolato soddisfa il LDP, ossia $P(M_N \in dm) \asymp e^{+N\tilde{s}(m)}$, dove $\tilde{s}(m)$ è detta entropia del macrostato M_N .*
- *Esiste una funzione \tilde{h}_N continua e limitata tale da contrarre M_N su h_N $h_N(q, p) = \tilde{h}_N(M_N(q, p))$ e tale da tendere ad h_N nel limite termodinamico $\lim_{N \rightarrow +\infty} |h_N(q, p) - \tilde{h}_N(M_N(q, p))| \rightarrow 0$.*

Allora il macrostato M_N soddisfa nell'ensemble microcanonico il LDP $P^u(M_N \in dm) \asymp e^{-I^u(m)} dm$ con rate function data da

$$I^u(m) = \begin{cases} s(u) - \tilde{s}(m) & \text{se } \tilde{h}_N(m) = u \\ \infty & \text{altrimenti} \end{cases} .$$

I minimi di I^u corrispondono quindi ai massimi vincolati di $\tilde{s}(m)$ con vincolo $\tilde{h}_N(m) = u$.

Da questo risultato segue direttamente che l'insieme ϵ^u dei valori di equilibrio del sistema è dato da

$$\epsilon^u = \{m | I^u(m) = 0\} = \{m | \tilde{s}(m) = \max_{\tilde{h}_N(m)=u} \tilde{s}(m), \tilde{h}_N(m) = u\} . \quad (2.8)$$

Sotto un altro punto di vista, quanto appena ricavato non è altro che espressione del *Principio di massima entropia*: infatti dire che m è valore di equilibrio equivale a dire che

$$s(u) = \sup_{u | \tilde{h}_N(m)=u} \tilde{s}(m) . \quad (2.9)$$

Dalla 2.9 discende inoltre che entropia di macrostato e entropia microcanonica sono intimamente collegate, e risulta possibile calcolare l'entropia microcanonica a partire dall'entropia associata ad un qualsiasi altro macrostato.

Ensemble canonico

Nell'ensemble canonico il parametro fondamentale è la temperatura T , o equivalentemente l'inverso della temperatura $\beta = 1/k_B T$. L'ensemble viene descritto dalla funzione di distribuzione

$$\rho_{can}(q, p) = \frac{e^{-\beta H_N(q, p)}}{Q_N(\beta)}$$

dove

$$Q_N(\beta) = \int_{\Gamma} e^{-\beta H_N(q, p)} d^{3N} q d^{3N} p$$

. La derivazione di un LDP per M_N nell'ensemble canonico procede similmente a quella nell'ensemble microcanonico. Sotto le stesse ipotesi di 2.3 si ottiene che M_N soddisfa nell'ensemble canonico il LDP $P^\beta(M_N \in dm) \asymp e^{-I^\beta(m)} dm$ con rate function data da

$$I^\beta(m) = \beta \tilde{h}_N(m) - \varphi(\beta) - \tilde{s}(m)$$

dove $\varphi(\beta)$ è l'energia libera di Helmholtz definita in 2.4.

L'insieme ϵ^β dei valori di equilibrio nell'insieme canonico è quindi dato da

$$\epsilon^\beta = \{m | I^\beta(m) = 0\} . \quad (2.10)$$

Anche in questo caso la relazione 2.10 esprime un altro principio variazionale fondamentale in termodinamica, il *Principio di minima energia libera*. Infatti dire che m è valore di equilibrio per M_N nell'ensemble microcanonico equivale a dire che

$$\varphi(\beta) = \inf_m \{\beta \tilde{h}_N(m) - \tilde{s}(m)\} . \quad (2.11)$$

In analogia con il Principio di massima entropia si può ottenere l'espressione dell'energia libera $\varphi(\beta)$ risolvendo un problema variazionale che coinvolge direttamente $\tilde{s}(m)$ e $\tilde{h}_N(m)$.

È importante osservare che la classe dei macrostati per la quale è possibile derivare un LDP nell'ensemble canonico è la stessa dell'ensemble microcanonico, dal momento che le *rate functions* in questi due ensemble sono costruite a partire dalla stessa funzione di rappresentazione dell'energia \tilde{h}_N . Dunque se vale il LDP per un macrostato M_N nell'ensemble microcanonico, esso vale anche nell'ensemble canonico, e viceversa.

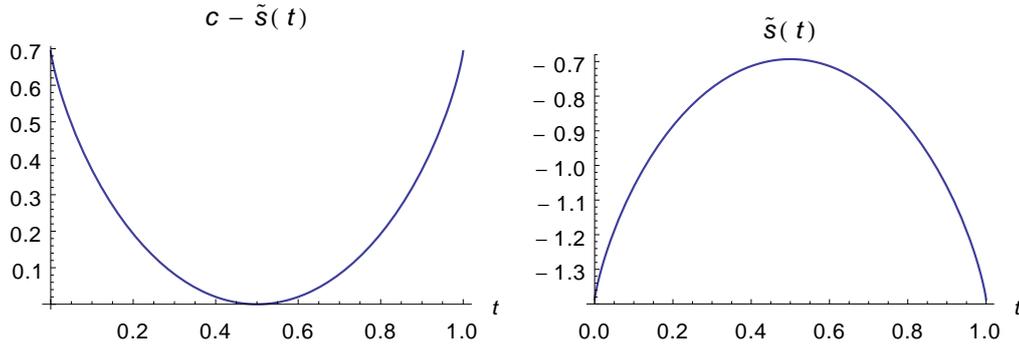


Figura 2.1: Entropia e *rate function* riferite al caso del lancio di una moneta. $I(t) = -\tilde{s}(t) + c$ è data dalla 1.2, con $\tilde{s}(t) = -t \ln(t) - (1-t) \ln(1-t)$ e con costante di normalizzazione $c = +\ln 2$. Il valore $t = 1/2$ è il valore di minimo per $I(t)$ e anche il valore di massimo per $\tilde{s}(t)$.

2.4 Entropia di macrostato e Teoria delle fluttuazioni di Einstein

Come già osservato nello studio dell'energia media, *rate function* ed entropia sono intimamente collegate. Questo legame è estendibile all'entropia di un qualsiasi macrostato in ciascuno dei due ensemble trattati. Se ora infatti si ridefinisce un'entropia di macrostato come:

$$\tilde{s}^u(m) = \tilde{s}(m) \quad \text{per l'ensemble microcanonico} \quad (2.12)$$

$$\tilde{s}^\beta(m) = +\tilde{s}(m) - \beta \tilde{h}_N(m) \quad \text{per l'ensemble canonico} \quad (2.13)$$

Allora le rispettive *rate function* diventano

$$I^u(m) = -\tilde{s}^u(m) + s(u) \quad (\text{microcanonico}) \quad (2.14)$$

$$I^\beta(m) = -\tilde{s}^\beta(m) - \varphi(\beta) \quad (\text{canonico}) \quad (2.15)$$

che non sono altro che l'opposto dell'entropia di macrostato a meno di costanti $s(u)$ (entropia microcanonica) e $\varphi(\beta)$ (energia libera) che dipendono dalla normalizzazione che dipendono nell'ensemble scelto. Queste costanti fanno sì che di fatto *rate function* ed entropia siano l'una l'opposto dell'altra a meno di una traslazione sulle ordinate. Un semplice esempio di quanto appena detto è dato in Figura 2.1.

Poiché minimizzare (o equivalentemente trovare gli zeri) della *rate function* è del tutto equivalente a massimizzare l'entropia di macrostato, allora lo studio degli equilibri e delle fluttuazioni di un'osservabile macroscopica si può ricondurre tutto in termini d'entropia, dando così al problema un taglio più fisico. Quindi dato un macrostato qualsiasi M_N che soddisfa il LDP è possibile associarvi una funzione entropia a seconda dell'ensemble scelto. Si può poi applicare il Principio di massima entropia per studiare gli equilibri di M_N : i valori di equilibrio di M_N sono infatti i valori che massimizzano l'entropia di macrostato nell'ensemble scelto.

È proprio in questo senso che si realizza la connessione fondamentale tra la teoria fisica delle fluttuazioni di Einstein e quella matematico-probabilistica delle grandi deviazioni: la *rate function* non è altro che l'espressione dell'entropia di macrostato e viceversa.

Capitolo 3

Applicazione al modello di Ising bidimensionale

In questo capitolo si vuole studiare l'osservabile magnetizzazione media per spin M_N nel modello di Ising bidimensionale su un reticolo quadrato attraverso i risultati e gli strumenti introdotti nel Capitolo 2, in particolare con l'analisi dell'entropia associata a M_N . La trattazione verrà effettuata in un contesto canonico e in *approssimazione di campo medio*, permettendo una risoluzione analitica più agevole, senza comunque nulla togliere ai risultati fisici che si vogliono mettere in evidenza. Il modello verrà prima studiato a campo esterno nullo, mentre successivamente si vedrà come in un contesto di grandi deviazioni emerge in maniera evidente la rottura spontanea di simmetria del sistema, che si verifica considerando la presenza di un debole campo magnetico esterno da mandare a zero solo dopo aver effettuato il limite termodinamico.

3.1 Definizione del modello

Il modello di Ising ha l'obiettivo di simulare un "dominio" in una sostanza ferromagnetica. In due dimensioni, il modello è definito su un reticolo formato da N nodi, e a ciascun nodo è associata una *variabile discreta di spin* s_i ($i = 1, 2, \dots, N$), che può assumere solamente due valori: $s_i = -1$ (spin down) o $s_i = +1$ (spin up). La geometria del reticolo può avere più forme: quadrata, romboidale, triangolare ed altre ancora. Nella trattazione di questo capitolo verrà considerato un reticolo di tipo quadrato. In questa specifica geometria reticolare ogni spin in un dato nodo ha 4 spin adiacenti, detti *primi vicini*. Si denota con $\{S\} = \{s_1, s_2, \dots, s_N\}$ la singola configurazione assunta dal sistema. In particolare le configurazioni possibili del sistema sono 2^N .

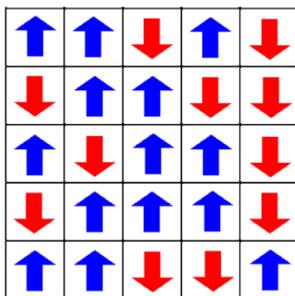


Figura 3.1: Schema del modello di Ising bidimensionale con $N = 25$.

L'energia del sistema nella configurazione $\{S\}$ è data dall' hamiltoniana

$$H\{S\} = -\mu_0 H_{magn} \sum_{i=1}^N s_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j, \quad (3.1)$$

dove la seconda sommatoria si estende su tutte le coppie di primi vicini $\langle i, j \rangle$ contate una sola volta. Il primo termine dell'hamiltoniana specifica l'interazione dei singoli spin con un campo magnetico esterno con energia di interazione $\mu_0 H_{magn}$, mentre il secondo tiene conto dell'energia di interazione J tra ciascuna coppia di spin primi vicini. L'energia di interazione per ciascuna coppia J viene qui considerata costante.

Più spesso viene utilizzata l'hamiltoniana ridotta (adimensionale) ottenuta moltiplicando la 3.1 per $-\beta = -1/k_B T$:

$$H_A\{S\} = -\beta H\{S\} = +h(\beta) \sum_{i=1}^N s_i + K(\beta) \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \quad (3.2)$$

dove $h(\beta) = \beta \mu_0 H_{magn}$ e $K(\beta) = \beta J$.

Si vuole ora analizzare in un contesto di grandi deviazioni il comportamento nel limite termodinamico della variabile *magnetizzazione media per spin* M_N definita come

$$M_N\{S\} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i \quad \text{con } m \in [-1, 1]. \quad (3.3)$$

In particolare si è interessati a trovare i valori di equilibrio al variare della temperatura T attraverso lo studio dell'entropia di macrostato $\tilde{s}(m)$ associata a M_N , come trovato nella 2.12.

In meccanica statistica questo studio viene normalmente effettuato calcolando la funzione di partizione canonica $Q_N(\beta, h) = \sum_{\{S\}} e^{-\beta H\{S\}}$ e successivamente ricavando la magnetizzazione media come $M_N = \frac{\partial}{\partial h} \varphi(\beta)$ dove $\varphi(\beta)$ è l'energia libera di Helmholtz definita in 2.4.

3.2 Trattazione in approssimazione di campo medio

L'*approssimazione di campo medio* consiste nel approssimare il termine di interazione tra gli spin primi vicini con il termine $2NK M_N^2$. Il senso fisico di questa approssimazione sta nel ridistribuire equamente tra tutti gli spin tutta l' energia d'interazione tra spin primi vicini, come se ciascuno spin risentisse dell'interazione con tutti gli altri spin del sistema e non solamente di quella con i suoi primi vicini. Sotto questa ipotesi il secondo termine dell'hamiltoniana 3.2 diventa

$$K \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \approx 2KN \left(\frac{\sum_{i=1}^N s_i}{N} \right)^2 = 2KN M_N^2$$

con M_N la magnetizzazione media per spin. L'hamiltoniana ridotta è perciò

$$H_A\{S\} = +h(\beta) N M_N + 2K(\beta) N M_N^2. \quad (3.4)$$

Si cerca ora di ricavare un LDP per la variabile M_N in un ensemble canonico, ossia di porre

$$P^\beta(M_s = m) \asymp e^{N[\tilde{s}^\beta(m) + \varphi\beta]}$$

Esplicitando la probabilità $P^\beta(M_N = m)$ si ha:

$$P^\beta(M_s = m) = \frac{\sum_{\{S\}|M_s=m} e^{-\beta H\{S\}}}{\sum_{\{S\}} e^{-\beta H\{S\}}} = \frac{\sum_{\{S\}|M_s=m} e^{H_A\{S\}}}{\sum_{\{S\}} e^{H_A\{S\}}} \asymp \frac{e^{N\tilde{s}^\beta(m)}}{e^{-N\varphi(\beta)}} \quad (3.5)$$

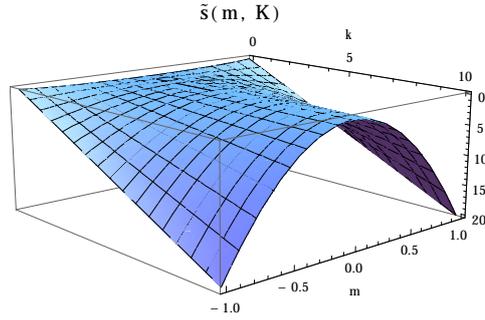


Figura 3.2: Grafico di $\tilde{s}(m, K)$ a campo esterno nullo $h = 0$.

Si è interessati allo studio del numeratore, che è il termine che fornisce l'entropia $\tilde{s}^\beta(m)$, mentre il denominatore, che non è altro che la funzione di partizione $Q_N(\beta)$, fornisce l'addendo $\varphi(\beta)$ dovuto alla normalizzazione. Per alleggerire la notazione, d'ora in avanti si scriverà semplicemente $\tilde{s}(m)$, sottintendendo il riferimento all'ensemble canonico.

Sviluppando la sommatoria al numeratore si ottiene:

$$\sum_{\{S\}|M_N=m} e^{H_A\{S\}} = \sum_{\{S\}|M_N=m} e^{hNM_N+2KNM_N^2} = e^{hNM_N+2KNM_N^2} \cdot \frac{N!}{\left[\frac{(1+m)}{2}N\right]!\left[\frac{(1-m)}{2}N\right]!} \quad (3.6)$$

Dove $N!/\left[\frac{(1+m)}{2}N\right]!\left[\frac{(1-m)}{2}N\right]!$ sono il numero di configurazioni che portano ad una magnetizzazione media per spin $M_N = m$. Sviluppando la 3.6 con l'approssimazione di Stirling si ottiene:

$$\sum_{\{S\}|M_N=m} e^{H_A\{S\}} \asymp e^{N\tilde{s}(m,h,K)} \quad (3.7)$$

con $\tilde{s}(m, h, K)$ data da

$$\tilde{s}(m, h, K) = hm + 2Km^2 - \frac{1-m}{2} \ln(1-m) - \frac{1+m}{2} \ln(1+m) + \ln 2. \quad (3.8)$$

$\tilde{s}(m, h, K)$ è l'espressione esplicita dell'entropia di macrostato M_N riferita all'ensemble canonico, e dipendente dai parametri h (campo esterno) e K (temperatura).

Caso a campo esterno nullo $h=0$

Si consideri ora il caso $h = 0$ di campo esterno nullo. L'entropia di macrostato 3.8 si semplifica in

$$\tilde{s}(m, h = 0, K) = +2Km^2 - \frac{1-m}{2} \ln(1-m) - \frac{1+m}{2} \ln(1+m) + \ln 2. \quad (3.9)$$

Si studino ora i massimi dell'entropia così approssimata al variare del parametro di temperatura $K(\beta) \in]0, +\infty[$. Derivando la 3.9 e ponendola uguale a zero si ottiene

$$4Km + \frac{1}{2} \ln(1-m) - \frac{1}{2} \ln(1+m) = 0. \quad (3.10)$$

Questo equivale a risolvere l'equazione trascendentale

$$m = \tanh(4km). \quad (3.11)$$

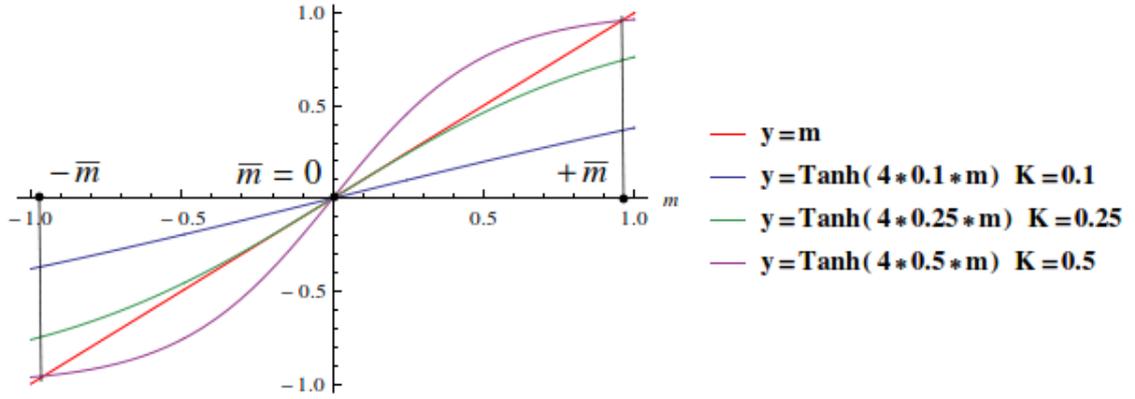


Figura 3.3: Soluzione grafica dell'equazione trascendentale $m = \tanh(4Km)$ al variare di K .

Al variare di K questa equazione ammette un numero differente di soluzioni $m = \bar{m}$. La soluzione grafica della 3.11 è riportata in Figura 3.3. Per capire il valore critico del parametro K che regola questo cambiamento, si sviluppi la 3.9 nell'intorno di $m = 0$ fino al quarto ordine. L'entropia allora diventa così all'intorno di $m = 0$:

$$\tilde{s}(m, K) \approx 2\left(K - \frac{1}{4}\right)m^2 - \frac{1}{12}m^4 + \ln 2 + O(m^5). \quad (3.12)$$

Il valore di K che determina un cambio di comportamento dell'entropia è $K_c = 1/4$. In base a ciò si distinguono tre casi:

- $0 < K < 1/4$ (*alte temperature*)
 $\tilde{s}(m, K)$ presenta un solo massimo in corrispondenza di $m = 0$: l'equazione trascendentale ammette un'unica soluzione per $\bar{m} = 0$.
- $K = K_c = 1/4$ (*temperatura critica T_c*)
 $\tilde{s}(m, 1/4)$ presenta un massimo piatto per $m = 0$: la soluzione trascendentale presenta ancora un'unica soluzione per $\bar{m} = 0$.
- $K > 1/4$ (*basse temperature*)
 $\tilde{s}(m, K)$ presenta due massimi simmetrici in corrispondenza di $m = \pm m(K)$: la soluzione trascendentale presenta due soluzioni simmetriche rispetto allo zero per $\bar{m} = \pm \bar{m}(K)$, più una terza soluzione per $\bar{m} = 0$, che però corrisponde ad un minimo relativo dell'entropia.

In Figura 3.4 è mostrato come cambia l'entropia \tilde{s} al variare di K . Interpretando fisicamente quanto ottenuto, si ha che a campo nullo per alte temperature vi è un solo valore di equilibrio a $\bar{m} = 0$ per la magnetizzazione media per spin M_N . Anche alla temperatura critica T_c si ha un unico equilibrio a $\bar{m} = 0$. Questa temperatura è detta critica in quanto si ha un cambiamento della concavità in $m = 0$ per la funzione l'entropia. Tale cambiamento della funzione si manifesta al livello fisico come *divergenza della suscettività magnetica* χ , definita come $\chi = \frac{\partial}{\partial h} \langle M_N \rangle$. Questo comportamento si può osservare in maniera esplicita considerando l'equazione trascendentale 3.11 nel caso di $h \neq 0$. Si derivino ambo i membri rispetto al campo esterno h e si valuti la derivata in $h = 0$:

$$\left. \frac{\partial m}{\partial h} \right|_{h=0} = \frac{\partial}{\partial h} \tanh(4km + K) \Big|_{h=0} = \frac{1}{\cosh^2(4km + K)} (4K \frac{\partial m}{\partial h}) \Big|_{h=0} = 1 \cdot (4K \frac{\partial m}{\partial h}) \Big|_{h=0}.$$

Rimaneggiando questa espressione si ottiene

$$\chi = \left. \frac{\partial m}{\partial h} \right|_{h=0} = \frac{1}{1 - 4K}.$$

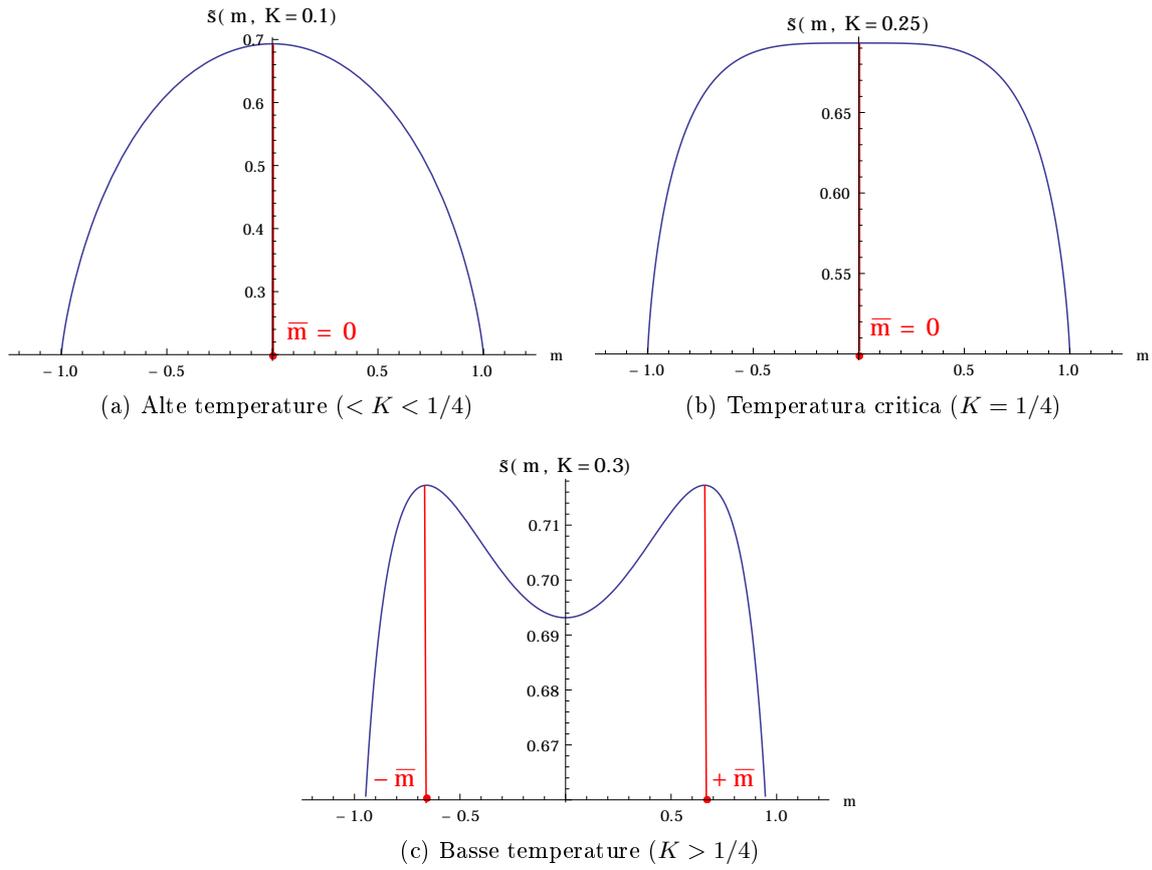


Figura 3.4: Andamento dell'entropia $\tilde{s}(m, K)$ a campo nullo $h = 0$ al variare del parametro di temperatura K .

È ora evidente che al valore $K = K_c = 1/4$ si ha che la suscettività magnetica χ diverge. Infine se ci si trova a basse temperature, sono possibili due valori equivalenti di equilibrio per M_N , $\bar{m} = \pm \bar{m}(K)$ simmetrici rispetto allo zero. Si vedrà nel prossimo paragrafo come questa situazione di simmetria può essere rotta nel momento in cui si considera una piccola perturbazione dovuta ad un debole campo esterno acceso $\delta h > 0$, da spegnere ($\lim \delta h \rightarrow 0$) dopo aver effettuato il limite termodinamico $N \rightarrow +\infty$.

3.3 Rottura spontanea di simmetria

Lavorando in un contesto di grandi deviazioni, la rottura spontanea di simmetria emerge in maniera naturale, rendendone l'individuazione degli aspetti chiave semplice e molto intuitiva.

Si consideri infatti $\langle m \rangle$ il valore medio della magnetizzazione M_N rispetto all'ensemble canonico

$$\langle m \rangle = \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{\sum_{\{s\}} m e^{H_A\{s\}}}{\sum_{\{s\}} e^{H_A\{s\}}}. \quad (3.13)$$

Ci si ponga ora nel caso di basse temperature ($K > 1/4$). Si vuole mostrare che una perturbazione introdotta accendendo un debole campo esterno δh , che poi viene riportato a zero, porta il sistema a stabilizzarsi in uno dei due valori $m = +\bar{m}$ se $\delta h > 0$ o $m = -\bar{m}$ se $\delta h < 0$. Facendo la media d'ensemble 3.13 in assenza di campo esterno il risultato sarebbe $\langle m \rangle = 0$, dal momento che $-\bar{m}$ e $+\bar{m}$ occorrono con egual probabilità, e ciò, sebbene rigoroso da un punto di vista matematico, non è soddisfacente dal punto di vista fisico, poiché la magnetizzazione spontanea $\langle m \rangle \neq 0$ con $h = 0$ esiste in natura. Per dar ragione della magnetizzazione spontanea è necessario perciò calcolare la magnetizzazione media non come 3.13 ma come

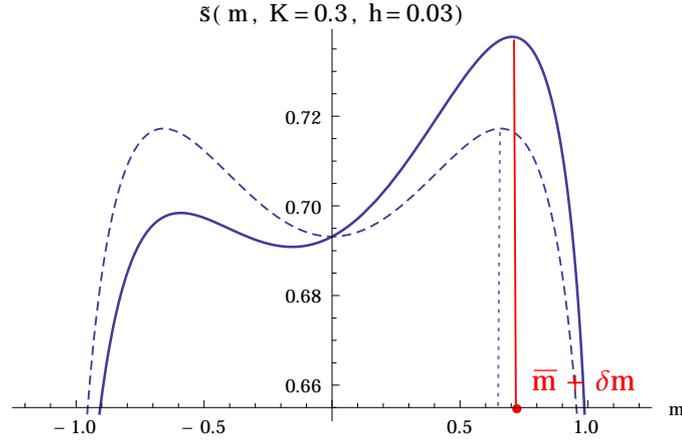


Figura 3.5: Grafico dell'entropia $\tilde{s}(m, K)$ a basse temperature con debole campo esterno acceso ($\delta h > 0$). Tratteggiato vi è l'entropia a basse temperature con campo esterno nullo $h = 0$.

$$\langle m \rangle^* = \lim_{\delta h \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{\sum_{\{s\}} m e^{H_A\{s\}}}{\sum_{\{s\}} e^{H_A\{s\}}}. \quad (3.14)$$

Nel limite termodinamico $N \rightarrow +\infty$ la 3.14 si può scrivere come

$$\begin{aligned} \langle m \rangle^* &= \lim_{\delta h \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{\sum_{\{s\}} m e^{H_A\{s\}}}{\sum_{\{s\}} e^{H_A\{s\}}} \\ &= \lim_{\delta h \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{\sum_{m=-1}^1 m \sum_{\{s\} | M_N=m} e^{H_A\{s\}}}{\sum_{m=-1}^1 \sum_{\{s\} | M_N=m} e^{H_A\{s\}}} \\ &\approx \lim_{\delta h \rightarrow 0} \frac{\int_{-1}^{+1} m e^{N\tilde{s}(m, h, K)} dm}{\int_{-1}^{+1} e^{N\tilde{s}(m, h, K)} dm} \end{aligned} \quad (3.15)$$

dove nell'ultimo passaggio si è tenuto conto anche della 3.7.

Come visto nel paragrafo precedente, in assenza di campo si ha una situazione in cui l'entropia \tilde{s} è simmetrica rispetto allo zero, e presenta due massimi globali in $m = \pm \bar{m}$. Se ora si accende un debole campo esterno $\delta h > 0$, l'espressione dell'entropia diventa la 3.8. A causa del contributo del campo esterno δh , \tilde{s} diviene asimmetrica: il massimo in corrispondenza di $m = +\bar{m}$ si sposta in $+\bar{m} + \delta m$, con $\delta m = \delta m(\delta h)$ quantità positiva che tende a zero con $\delta h \rightarrow 0$. Il massimo in $+\bar{m} + \delta m$ diviene l'unico massimo globale per \tilde{s} in $\in [-1, +1]$, mentre il massimo in corrispondenza di $-\bar{m}$ è ora solo un massimo relativo (Figura 3.5).

Se dunque ora si vuole trovare la magnetizzazione media $\langle m \rangle$ in campo non nullo tramite l'approssimazione di Laplace della 3.15, si terrà conto solamente del contributo dato dal massimo in $+\bar{m} + \delta m$. Per il numeratore si ottiene così:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^{+1} m e^{N\tilde{s}(m)} dm &\approx \int_{-\infty}^{+\infty} (\bar{m} + \delta m) e^{N[\tilde{s}(\bar{m} + \delta m) + 1/2\tilde{s}''(\bar{m} + \delta m) \cdot (m - (\bar{m} + \delta m))^2]} dm \\ &= (\bar{m} + \delta m) e^{N[\tilde{s}(\bar{m} + \delta m)]} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{+1/2\tilde{s}''(\bar{m} + \delta m) \cdot (m - (\bar{m} + \delta m))^2} dm \\ &= (\bar{m} + \delta m) e^{N[\tilde{s}(\bar{m} + \delta m)]} \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{-N\tilde{s}''(\bar{m} + \delta m)}}. \end{aligned}$$

Analogamente per il denominatore

$$\int_{-1}^{+1} e^{N\tilde{s}(m)} dm \approx e^{N[\tilde{s}(\bar{m} + \delta m)]} \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{-N\tilde{s}''(\bar{m} + \delta m)}}.$$

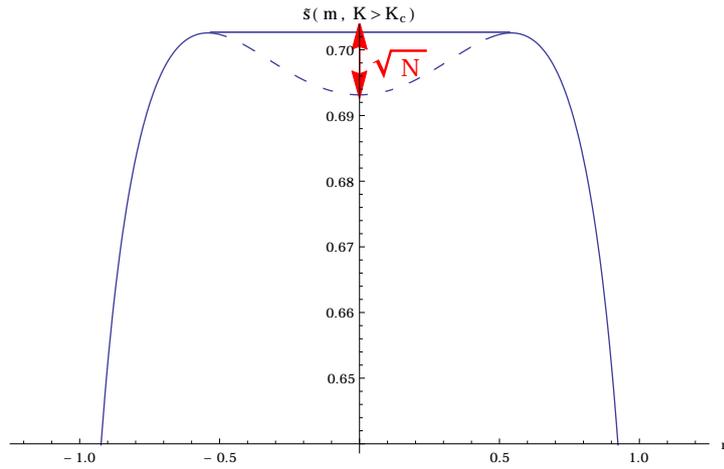


Figura 3.6: Grafico dell'entropia $\tilde{s}(m, K)$ a basse temperature $K > K_c$ nel caso a primi vicini. Tratteggiato grafico di $\frac{1}{N} \ln \sum_{\{S\} | M_s=m} e^{H_A\{S\}}$ a N finito.

In definitiva per la magnetizzazione media si ha

$$\langle m \rangle^* = \lim_{\delta h \rightarrow 0} \bar{m} + \delta m(\delta h) = \bar{m}$$

dal momento che $\delta m(\delta h) \rightarrow 0$ con $\delta h \rightarrow 0$.

Dunque nonostante la perturbazione esterna sia ora nulla, il sistema si trova in un preciso macrostato tra i due possibili per $h = 0$, in questo caso $+\bar{m}$. Il sistema è come se avesse “scelto” uno dei due equilibri equiprobabili a causa della perturbazione esterna, rompendo così la simmetria di partenza.

È molto importante sottolineare l'ordine dei limiti con i quali si è calcolato $\langle m \rangle$: prima si è fatto il limite termodinamico $N \rightarrow +\infty$ e poi il limite $\delta h \rightarrow 0$. Solo infatti prendendo prima il limite termodinamico e poi mandando il campo a zero, si può ottenere un macrostato diverso da zero. Invertendo i limiti infatti, la magnetizzazione media risulta nulla:

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} \lim_{\delta h \rightarrow 0} \frac{\sum_{\{s\}} m e^{H_A\{s\}}}{\sum_{\{s\}} e^{H_A\{s\}}} = 0.$$

Questo perché a campo nullo l'integrando $m e^{N\tilde{s}}$ di 3.15 è una funzione dispari ($e^{N\tilde{s}}$ poiché \tilde{s} è pari per $h = 0$ e m dispari) integrata su un dominio pari, quindi dà un contributo nullo. Equivalentemente, ragionando in termini di approssimazione di Laplace, in questo caso bisogna tenere conto di entrambi i massimi globali $m = \pm\bar{m}$ e, dopo averli calcolati separatamente, sommare i loro contributi, i quali sono uguali e contrari.

Il caso con $\delta h < 0$ porta ad una magnetizzazione $\langle m \rangle = -\bar{m}$, con una trattazione del tutto analoga a quella appena mostrata per $\delta h > 0$. È altresì facile mostrare che la rottura spontanea di simmetria si può verificare solo a basse temperature. Nel caso di $K \leq 0$ la funzione entropia \tilde{s} presenta infatti un unico massimo globale per $\bar{m} = 0$ (Figura 3.4). L'accensione di un debole campo $\delta h \neq 0$ sposta questo massimo, ma non lo privilegia rispetto ad un altro. L'approssimazione di Laplace viene perciò pesata solamente sul contributo di $\bar{m} = 0$, e quando si riporta il campo magnetico a zero, si riottiene sempre $\langle m \rangle = 0$.

Osservazioni su risultati esatti per modello a campo nullo

La trattazione del modello di Ising con un approccio di campo medio, sebbene metta in evidenza alcuni aspetti essenziali, ne trascura altri peculiari, che si manifestano solo nella soluzione esatta

del problema.

La funzione entropia \tilde{s} che si ottiene nella soluzione esatta risulta anche qualitativamente diversa rispetto a quella ricavata con il campo medio, in particolare ciò è evidente a basse temperature ($K > K_c$) ([8]). Non si hanno più soltanto due massimi simmetrici in $m = \pm\bar{m}$, ma l'intero intervallo di valori $[-\bar{m}, +\bar{m}]$ massimizza l'entropia, come si vede in Figura 3.6. Questa zona è detta *intervallo di transizione di fase o regione di coesistenza*, e i due estremi dell'intervallo sono detti *valori di magnetizzazione spontanea*. Le due fasi distinte corrispondono a “tutto il sistema magnetizzato positivo” e “tutto il sistema magnetizzato negativo”. Tuttavia da un'analisi più attenta si osserva che nella regione di coesistenza vale $P(M_N = m) \asymp e^{a\sqrt{N}}$ con a costante positiva. Questo principio di larghe deviazioni più “debole” è dovuto ad un effetto di superficie (che va quindi come \sqrt{N}) ed è legato alla coesistenza di fase.

Anche in questo contesto si può presupporre che la rottura spontanea di simmetria possa essere evidenziata con un meccanismo analogo a quello che si applica nel caso di campo medio: a N finito, la struttura con due massimi simmetrici nella quantità $\frac{1}{N} \ln \sum_{\{S\}|M_s=m} e^{H_A\{S\}}$, seppur sempre meno marcati mano a mano che $\sqrt{N} \rightarrow +\infty$, viene rotta dall'introduzione di un campo esterno $h \neq 0$ che ne fa prevalere uno sull'altro. Prendendo poi per la magnetizzazione media nell'ordine il limite termodinamico e il limite del campo che tende a zero, si ottiene un valore di magnetizzazione spontanea non nulla.

Si noti che per poter esplorare la zona di coesistenza, per cui gli effetti di superficie sono determinanti, è necessario imporre delle condizioni al contorno sul sistema. A seconda della percentuale di spin positivi o negativi fissati al contorno, il sistema in un processo di rottura di simmetria si stabilizzerà in uno dei valori intermedi compresi tra i due valori di magnetizzazione spontanea.

Lo studio del modello di Ising nella sua risoluzione esatta è interessante perché permette di vedere come le interazioni o le correlazioni tra le componenti del sistema possono cambiare la scala del principio di larghe deviazioni, e come l'approccio di grandi deviazioni può essere qualitativamente soddisfacente per l'interpretazione di fenomeni quali la rottura spontanea di simmetria.

Conclusione

In questo breve elaborato si è cercato di mostrare come la teoria delle grandi deviazioni sia una cornice matematica che si adatta molto bene al linguaggio e agli scopi della meccanica statistica. Strumenti quali il Teorema di Gärtner-Ellis, il principio di contrazione, il Teorema di Varadhan, hanno permesso di dare in un'ottica di grandi deviazioni coerenza e autoconsistenza ad alcuni risultati fondamentali di questa disciplina. In particolare la nozione di limite termodinamico, il legame tra entropia ed energia libera attraverso la trasformata di Legendre, le loro proprietà di concavità e convessità, la definizione di stato di equilibrio e le fluttuazioni rispetto ad esso in un ensemble microcanonico o canonico, assumono in un contesto di grandi deviazioni una giustificazione naturale e rigorosa.

Il profondo legame tra Principio di grandi deviazioni e Teoria delle fluttuazioni di Einstein, che stabilisce la corrispondenza tra *rate function* ed entropia di macrostato, permette di rendere operative le tecniche e gli strumenti di grandi deviazioni nello studio degli equilibri e delle fluttuazioni di osservabili macroscopiche. Questo in particolare lo si è visto nel caso del modello di Ising bidimensionale dove, in approssimazione di campo medio, si sono studiati gli stati di equilibrio della magnetizzazione media e la rottura di simmetria del sistema a basse temperature. Sebbene in una trattazione semplificata, il modo di operare in un contesto di grandi deviazioni ha permesso di ricavare i risultati centrali in maniera lineare e diretta.

Da quanto trattato, anche se in maniera introduttiva, si comprende come la teoria delle grandi deviazioni può essere una potente risorsa per la meccanica statistica, sia per la formulazione teorica sia per le applicazioni.

Bibliografia

- [1] A. Dembo e O. Zeitouni, *Large Deviations Techniques and Applications*. Springer, New York, 2nd edition, 1998.
- [2] R. S. Ellis, *Entropy, Large Deviations, and Statistical Mechanics*. Springer, New York, 1985.
- [3] H. Touchette, *The large deviation approach to statistical mechanics*. Phys. Rep., 478(1-3):1-69, 2009.
- [4] A. Einstein, *Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nahedes kritischen Zustandes*. Annalen der Physik 33: 1275 - 1298, 1910.
- [5] L. D. Landau e E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, volume 5 of *Landau and Lifshitz Course of Theoretical Physics*. Pergamon Press, London , 1958.
- [6] H. Touchette, *A basic introduction to large deviations: theory, applications, simulations*. Published in R. Leidl and A. K. Hartmann (eds), *Modern Computational Science 11: Lecture Notes from the 3rd International Oldenburg Summer School* , BIS-Verlag der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 2011.
- [7] K. Huang, *Meccanica Statistica*. Zanichelli Editore, Bologna , 1997.
- [8] M. Kastner, *Existence and order of the phase transition of the Ising model with fixed magnetization*. J. Stat. Phys., 109(1):133–142, 2002.
- [9] J. T. Lewis e R. Russell, *An introduction to large deviations for teletraffic engineers*. DIAS Report, 1996.
- [10] G. Boffetta, A. Vulpiani, *Probabilità in fisica*. Springer-Verlag, Milano, 2012.