

UNIVERSITÀ DI PISA
Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali



Corso di laurea magistrale in
FISICA

Elaborato della tesi:

**Trasformazioni termodinamiche in sistemi quantistici
microscopici**

Relatore

Prof. Vittorio Giovannetti
Dott. Andrea Mari

Candidato

Vasco Cavina

a.a. 2014-2015

Introduzione

L'interesse per la fisica dei microsistemi è cresciuto in modo notevole negli ultimi decenni, grazie al ruolo sempre più importante che questa disciplina ha assunto in molti campi come l'informatica [1], la chimica [2], la biofisica [3]. In quest'ultimo ambito, all'inizio degli anni '90, sono state effettuate le prime osservazioni sperimentali [4], grazie ad innovazioni tecnologiche come il microscopio a forza atomica [5] e l'*optical tweezer* [6], che hanno permesso di controllare accuratamente la dinamica su scale più piccole del micrometro. In questo modo è stata monitorata l'evoluzione dei microsistemi a contatto con un bagno termico, dai processi di dissociazione e deformazione delle macromolecole [7] al moto browniano [8], e sperimentalmente si è data una descrizione molto accurata del bilancio energetico di queste trasformazioni. Per una comprensione completa di questi sistemi è diventato necessario lo sviluppo di una teoria della microtermodinamica e della termodinamica quantistica, la cui portata comunque si estende ben oltre la chimica e la biofisica. Sin dagli anni '60 è noto il legame tra irreversibilità logica e irreversibilità termodinamica [9], e quindi le connessioni tra quest'ultima e la teoria della computazione, ma è solo negli ultimi anni che lo sviluppo dell'informatica quantistica ha reso necessaria una teoria della termodinamica microscopica che si adattasse alle nuove esigenze della tecnologia [10].

In questa tesi cercheremo di quantificare il lavoro che si può estrarre in una trasformazione isoterma di un micro sistema quantistico. In particolare sappiamo che nel caso macroscopico, cioè nel caso in cui si può assumere valido il limite termodinamico, il lavoro estraibile è legato alla differenza di *energia libera* tra lo stato iniziale e quello finale:

$$L \leq F_i - F_f \tag{1}$$

dove l'uguaglianza è valida solo se la trasformazione è reversibile. Cosa accade invece se non assumiamo il limite termodinamico? Vedremo che la caratteristica più importante degli scambi energetici nei sistemi microscopici è che il lavoro estratto può eccedere la soglia reversibile $F_i - F_f$, a patto di accettare che l'operazione di estrazione possa fallire con una certa probabilità.

In particolare ci soffermeremo sul modello delle *operazioni termiche* che studia i processi termodinamici utilizzando il formalismo della meccanica quantistica e della teoria dell'informazione quantistica [11]. In quest'ambito deriveremo dei criteri [12] che regolano le transizioni tra stati quantici a contatto con un singolo bagno termico, le *condizioni*

di termomaggiorizzazione. Queste ultime generalizzano il secondo principio della termodinamica (che impone dei vincoli sulle trasformazioni accessibili a livello macroscopico) nel microregime e si riveleranno uno strumento molto potente nella caratterizzazione del lavoro estraibile. Seguendo la strategia proposta in [13] utilizzeremo le condizioni di termomaggiorizzazione per calcolare la probabilità di eccedere la soglia reversibile per i processi in cui il sistema di interesse è posto a contatto con un singolo bagno termico.

Conclusa la trattazione sulle operazioni termiche ci dedicheremo a una classe più specifica di trasformazioni, i processi di Jarzynski, in cui la distribuzione di probabilità del lavoro estratto soddisfa l'uguaglianza omonima. La validità dell'*uguaglianza di Jarzynski* è stata dimostrata in numerosi modelli teorici, prevalentemente classici [14, 15], e in molti esperimenti di termodinamica accomunati dalle piccole dimensioni dei sistemi in esame [16, 17, 18]. Ricaveremo le leggi alla base degli scambi di energia anche per questa classe di trasformazioni, per poi descriverle utilizzando un modello di termodinamica discreta [19]. Questo modello, di facile interpretazione sperimentale, ci consentirà di scoprire come sono fatti i processi di Jarzynski che raggiungono la massima efficienza in termini di lavoro estraibile, aprendo la strada a una verifica in laboratorio dei risultati ottenuti in questa tesi e a una loro applicazione nel campo delle nanotecnologie [20].

La tesi è strutturata nel seguente modo: dopo un'introduzione generale sulla struttura formale della meccanica quantistica (**capitolo 1**) illustreremo il modello delle operazioni termiche e calcoleremo i vincoli sul lavoro estraibile in quest'ambito (**capitolo 2**) per poi fare lo stesso nel caso dei processi di Jarzynski (**capitolo 3**). Concluderemo mostrando come sono fatti i processi che massimizzano il lavoro estratto utilizzando un modello di termodinamica discreta (**capitolo 4**).

Indice

1	Concetti fondamentali	7
1.1	Descrizione degli stati	7
1.1.1	Misure statistiche	8
1.2	Postulato di Schroedinger	9
1.3	Misure proiettive	9
1.4	Sistemi composti	10
1.5	Misure POVM	11
1.5.1	Esempi	12
1.6	Dinamica di sistemi aperti	13
1.6.1	CPT: Rappresentazione di Stinespring e Kraus	14
1.6.2	Distinguibilità degli stati e mappe CPT	14
1.6.3	Master equations	16
1.7	Entropia degli stati quantistici	17
2	Operazioni termiche	18
2.1	Definizione	18
2.2	Condizioni di termomaggiorizzazione	19
2.2.1	Relazione di maggiorizzazione	19
2.2.2	Operazioni termiche sui blocchi di energia fissata	20
2.2.3	Curve di Lorenz	22
2.3	Operazioni termiche ed estrazione del lavoro	24
2.3.1	Probabilità di estrazione del lavoro in un'operazione termica	25
2.3.2	Calcolo della probabilità di successo	25
3	Processi di Jarzynski	30
3.1	Esempi sperimentali	30
3.2	Limite termodinamico e recupero della termodinamica classica	32
3.3	Probabilità di estrazione del lavoro in un processo di Jarzynski	34
3.4	Discussione	35
4	Termodinamica discreta	37
4.1	Introduzione al modello	37
4.1.1	Discrete unitary transformations (DUT)	37

4.1.2	Discrete themalizing transformations (DTTs)	38
4.1.3	Interpretazioni degli scambi energetici come calore e lavoro	38
4.1.4	Distribuzione del lavoro estratto in una DUQ	40
4.1.5	Distribuzione del lavoro estratto in un processo DUQ+DTT per un sistema a due livelli	41
4.1.6	Dimostrazione del teorema di Fluttuazione di Crooks	42
4.2	Trasformazioni continue	44
4.2.1	Identificazione tra processi continui e processi reversibili	47
4.3	Processi che saturano il limite di Jarzynski	48
4.3.1	Trasformazione LNC che satura il limite di Jarzynski	48
4.3.2	Trasformazione LNV che satura il limite di Jarzynski	50
5	Conclusioni	52
6	Appendice	56
6.1	Appendice A: Entanglement bipartito e condizioni di maggiorizzazione	56
6.2	Appendice B: Principio di Landauer e termodinamica discreta	57
6.2.1	Processi di riinizializzazione	58
6.2.2	Connessioni tra l'energia libera e l'entropia di Von Neumann	59
6.2.3	Processo di riinizializzazione DUQ+DTT	59
6.3	Appendice C: Trasformazioni discrete in un tempo finito	60
6.3.1	Processo DUQ+ITT a step uniformi	61
6.3.2	Confronto con i processi continui DUQ+DTT	63
6.3.3	Distribuzione del lavoro nel processo continuo DUQ+ITT	64
6.3.4	Irreversibilità	65
6.4	Appendice D: Hamiltoniane commutanti nelle DUQ	65
6.5	Appendice E: Processi continui	66

Capitolo 1

Concetti fondamentali

In questo capitolo introduciamo le notazioni di base e gli strumenti matematici che verranno utilizzati nel prosieguo della tesi. Cominceremo facendo riferimento ai postulati della *meccanica quantistica* e concluderemo con alcune nozioni di *teoria dell'informazione quantistica*, esplorandone le prime connessioni con la termodinamica.

1.1 Descrizione degli stati

Enunciamo il primo postulato della meccanica quantistica [21] :

Postulato 1. *A ogni sistema fisico è associato uno spazio di Hilbert \mathcal{H} . Ogni stato accessibile al sistema è rappresentato da un vettore normalizzato $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ a meno di una fase moltiplicativa.*

Questo è il primo passo per la costruzione di una teoria rigorosa: a ogni stato fisico è stato associato un oggetto matematico ben definito. Possiamo anche dare una rappresentazione degli stati di un sistema fisico in termini di *matrici*, prescindendo dai vettori.

Postulato 2. *Tutti e soli gli stati di un sistema sono descritti da **matrici densità**, cioè elementi di $\rho \in \sigma(\mathcal{H})$ che verificano queste tre proprietà:*

$$\rho \geq 0; \quad \rho = \rho^\dagger; \quad \text{Tr}[\rho] = 1. \quad (1.1)$$

$\sigma(\mathcal{H})$ è lo spazio delle matrici che agiscono su \mathcal{H} . Il postulato precedente associa ogni stato a una matrice autoaggiunta, definita positiva e a traccia 1. Entrambi i postulati 1 e 2 possono essere usati per definire lo *stato* di un sistema fisico. L'insieme delle matrici densità $\sigma(\mathcal{H})$ contiene anche gli stati introdotti dal postulato 1: a un vettore $|\psi\rangle$ è associato un proiettore $|\psi\rangle\langle\psi|$, che, verificando le tre condizioni espresse dal postulato 2, è una matrice densità. Constatato ciò, sembra che l'insieme $\sigma(\mathcal{H})$ sia ben più ampio di quello dei vettori. Nel paragrafo (1.1.1) illustreremo che in effetti esso consente di descrivere anche le configurazioni di *mixture statistiche*.

Per concludere possiamo citare una classe di stati che compare spesso nei modelli di termodinamica. Si definisce stato di Gibbs termico di Hamiltoniana H e temperatura inversa $\beta = \frac{1}{kT}$ lo stato

$$\rho_\beta(H) = \frac{e^{-\beta H}}{Z(H)}, \quad (1.2)$$

dove

$$Z(H) = \text{Tr}(e^{-\beta H}) \quad (1.3)$$

è la *funzione di partizione* dello stato, che è associata all' *energia libera* dello stesso tramite la relazione

$$F(\rho_\beta(H)) = -kT \log Z(H) = -kT \log \text{Tr}(e^{-\beta H}), \quad (1.4)$$

dove k è la costante di Boltzmann.

1.1.1 Misure statistiche

Consideriamo una macchina che crea un sistema in un certo stato che, seguendo il postulato 1, indichiamo con $|\psi_1\rangle$. Possono esistere situazioni nelle quali non sappiamo con certezza che la macchina ha generato $|\psi_1\rangle$, ad esempio a causa di alcuni errori durante il processo di formazione. In questi casi la macchina avrà creato una *mistura* di varie configurazioni, in questa mistura sarà presente un certo numero di stati $|\psi_i\rangle$ con le loro probabilità p_i . Quale oggetto matematico permette di rappresentare una situazione come questa? Proprio una **matrice densità**:

$$\rho = \sum_j p_j |\psi_j\rangle \langle \psi_j|.$$

Verifichiamo che soddisfa le tre condizioni:

1. $\rho^\dagger = \rho$ Perché le probabilità p_i sono reali e i proiettori $|\psi_j\rangle \langle \psi_j|$ sono autoaggiunti.
2. $\rho \geq 0$, infatti ρ è somma convessa di proiettori.
3. $\text{Tr}[\rho] = 1$ dato che si ha $\sum_i p_i = 1$.

Riassumendo, possiamo introdurre come postulato che gli stati siano descritti da matrici densità; altrimenti, se consideriamo come elementi fondamentali della teoria i vettori di uno spazio di Hilbert, scopriamo che le matrici densità entrano in gioco qualora si voglia descrivere *misure statistiche* di questi vettori. Concludiamo il paragrafo con alcune considerazioni sullo *spazio degli stati*, cioè l'insieme delle matrici densità $\sigma(\mathcal{H})$. Quest'ultimo è uno spazio convesso [11]:

$$\rho_1, \rho_2 \in \sigma(\mathcal{H}), \quad \lambda \in [0; 1] \quad \Rightarrow \quad \lambda \rho_1 + (1 - \lambda) \rho_2 \in \sigma(\mathcal{H}).$$

Al bordo di questo dominio convesso troviamo gli *stati puri*, cioè quelli che non si possono ottenere come combinazione convessa di altri stati e sono tali che $\text{Tr}[\rho^2] = 1$. Gli stati nella parte interna del dominio $\sigma(\mathcal{H})$ sono detti *misti* e per questi ultimi vale $\text{Tr}[\rho^2] < 1$.

1.2 Postulato di Schroedinger

In meccanica quantistica la dinamica dei sistemi chiusi è descritta dall'**Equazione di Schroedinger**.

Postulato 3. *Gli stati evolvono nel tempo secondo l'equazione:*

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle;$$

$H(t)$ è l'operatore hamiltoniano e \hbar è la costante di Planck, che ha le dimensioni di un'azione (o di un momento angolare).

L'Hamiltoniana $H(t)$ può dipendere da t in modo parametrico. L'equazione di Schroedinger si riferisce a stati puri, da questa si può procedere a dimostrare la legge che regola l'evoluzione temporale delle matrici densità, detta **Equazione di Von Neumann**. Uno stato descritto da una matrice densità $\rho(t)$ evolve secondo l'equazione:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = [H(t), \rho(t)]. \quad (1.5)$$

Se integriamo formalmente l'equazione di Von Neumann otteniamo:

$$\rho(t) = U(t) \rho(0) U^\dagger(t). \quad (1.6)$$

Gli operatori $U(t)$ soddisfano alla **Legge di Dyson** [22]:

$$U(t) = \overleftarrow{\exp} \left(- \int_0^t \frac{iH(t') dt'}{\hbar} \right), \quad (1.7)$$

dove $\overleftarrow{\exp}$ è l'esponenziale t-ordinato.

$$\overleftarrow{\exp} \left(- \int_0^t a(t_1) dt_1 \right) = 1 - \int_0^t a(t_1) dt_1 + \int_0^t a(t_1) \int_0^{t_1} a(t_2) dt_2 dt_1 + \dots$$

Nel caso in cui $[H(t_1), H(t_2)] = 0 \quad \forall t_1, t_2$ l'equazione di Dyson si riduce a: $U(t) = e^{-\int_0^t \frac{iH(t') dt'}{\hbar}}$. L'Hamiltoniana $H(t)$ è un operatore autoaggiunto, questo garantisce per l'unitarietà di $U(t)$.

1.3 Misure proiettive

Le *osservabili* sono delle grandezze fisiche che possono essere *misurate*. La definizione del concetto di osservabile e di processo di misura è regolata da alcuni postulati [21]:

Postulato 4. *A ogni osservabile è associato un'operatore autoaggiunto \mathcal{O} di autovalori λ_i e autovettori $|\lambda_i\rangle$. In un qualunque processo di misura di \mathcal{O} su uno stato $|\psi\rangle$ i valori ottenibili sono i λ_i , ciascuno con probabilità $p_i = |\langle \lambda_i | \psi \rangle|^2$. Nel formalismo delle matrici densità le probabilità invece sono: $p_i = \text{Tr} [|\lambda_i\rangle \langle \lambda_i | \rho] = \langle \lambda_i | \rho | \lambda_i \rangle$.*

Inoltre l'operazione di misura modifica necessariamente lo stato, per il **Postulato del collasso**:

Postulato 5. *Dopo un processo di misura dell'osservabile \mathcal{A} in cui si è ottenuto il valore α , il sistema collassa nello stato descritto dal corrispondente autovettore $|\alpha\rangle$.*

In realtà le misure in cui i possibili risultati sono gli autovalori e il collasso avviene sugli autovettori sono solo una classe dell'insieme di quelle realizzabili e sono dette **misure proiettive**. In generale una misura è del tipo *Positive Operator Valued Measure* (POVM), descritto nelle successive sezioni. Potevamo introdurre direttamente le **misure POVM** tramite un postulato, ma vedremo che esse entrano in gioco in modo naturale, quando si effettuano particolari misure proiettive sui sistemi composti.

1.4 Sistemi composti

Consideriamo due sistemi distinti A e B. Un ulteriore postulato della meccanica quantistica chiarifica la natura del sistema composto AB [21].

Postulato 6. *Siano A e B due sistemi fisici descritti rispettivamente dagli spazi di Hilbert \mathcal{H}_A e \mathcal{H}_B . Il sistema AB è descritto da uno spazio di Hilbert \mathcal{H}_{AB} che è uguale al prodotto tensore $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$.*

Supponiamo che il sistema AB sia nello stato puro $|\psi\rangle_{AB}$ e che si possano fare misure proiettive soltanto su A. Questo corrisponde a considerare osservabili del tipo:

$$\mathcal{O}_{AB} = \mathcal{A} \otimes \mathbb{1}_B,$$

dove $\mathbb{1}_B$ è l'operatore identità su B. Per il **postulato 4** le probabilità di ottenere l'autovalore α di \mathcal{A} è:

$$p_\alpha = \sum_i |{}_A\langle\alpha| \otimes_B \langle i|\psi\rangle_{AB}|^2 = \text{Tr}[\rho_A |\alpha\rangle_A \langle\alpha|], \quad (1.8)$$

dove i vettori ${}_B\langle i|$ sono una base dello spazio di Hilbert \mathcal{H}_B e abbiamo introdotto la *Matrice densità ridotta* di A, ottenuta tracciando via i gradi di libertà di B:

$$\rho_A = \text{Tr}_B(|\psi\rangle_{AB}\langle\psi|) = \sum_i {}_B\langle i|\psi\rangle_{AB}\langle\psi|i\rangle_B. \quad (1.9)$$

Notiamo che, per la equazione (1.8), in ogni misura che coinvolga solo operatori sul sistema A entra in gioco ρ_A ¹. Essa quindi contiene tutta l'informazione che si può ottenere sullo stato del sistema A prescindendo da quello che succede in B.

Nel caso dei sistemi composti un ruolo particolare è svolto dai cosiddetti *stati entangled*: queste sono configurazioni che esibiscono particolari correlazioni che vanno oltre

¹Si fa notare che ρ_A è una matrice densità a tutti gli effetti, perché per costruzione verifica le proprietà 1.1 descritte nella sezione 1.1.

a quelle previste dai modelli classici e giocano un ruolo fondamentale all'interno della teoria dell'informazione quantistica. In particolare una matrice densità ρ_{AB} del sistema AB è detta essere entangolata quando non è *separabile*, ovvero non è possibile identificare una distribuzione di probabilità p_i ed una collezione di stati locali $\rho_A^{(i)}$ e $\rho_B^{(i)}$ tali per cui

$$\rho_{AB} = \sum_i p_i \rho_A^{(i)} \otimes \rho_B^{(i)}; \quad (1.10)$$

gli stati che ammettono la precedente decomposizione sono appunto detti separabili.

1.5 Misure POVM

Come era stato anticipato nel paragrafo 1.3 introduciamo le *Misure Operatoriali a Valori Positivi* (POVM) [11].

Definizione. Una misura POVM è definita assegnando un set di operatori E_j con $j = 1, 2, \dots, n$ tali che $E_j \geq 0$ e $\sum_{j=1}^n E_j = \mathbb{1}$. In una misura POVM su uno stato ρ a ogni possibile risultato corrisponde un E_j e la probabilità di ottenere tale risultato è $p_j = \text{Tr}[\rho E_j]$ ¹.

Le probabilità effettivamente verificano $\sum_{j=0}^n p_j = 1$ grazie alla proprietà di normizzazione degli E_j . Una POVM si ottiene anche facendo una misura proiettiva su un sistema composto. Infatti consideriamo un sistema S in uno stato ρ a contatto con un ambiente E. Per il **postulato 3** lo stato evoluto nel tempo sarà

$$\rho_{SE}(t) = U(\rho \otimes \rho_E)U^\dagger,$$

dove U è un operatore unitario e ρ_E è lo stato iniziale di E. Al tempo t , facciamo una misura proiettiva su E. Ricordando il paragrafo (1.4) in questa misura entra in gioco la matrice densità ridotta

$$\rho'_E = \text{Tr}_S[U(\rho \otimes \rho_E)U^\dagger].$$

La probabilità di ottenere il j-esimo risultato è $p_j = \langle j | \rho'_E | j \rangle_E$. Così abbiamo compiuto una misura POVM sul sistema S, dobbiamo solo rendere la cosa più evidente:

$$p_j = \text{Tr}_E[|j\rangle_E \langle j| \rho'_E] = \text{Tr}_E \text{Tr}_S[U(\rho \otimes \rho_E)U^\dagger],$$

che, definendo

$$E_j = \text{Tr}_E[U^\dagger(|j\rangle_E \langle j|)U(\mathbb{1}_S \otimes \rho_E)],$$

diventa proprio $p_j = \text{Tr}_S[E_j \rho]$ che è la formula per le probabilità in una POVM sul sistema S. A questo punto basta verificare che gli E_j così definiti sono positivi e che $\sum_j p_j = 1$, la dimostrazione è facile ricordando che la matrice U è unitaria.

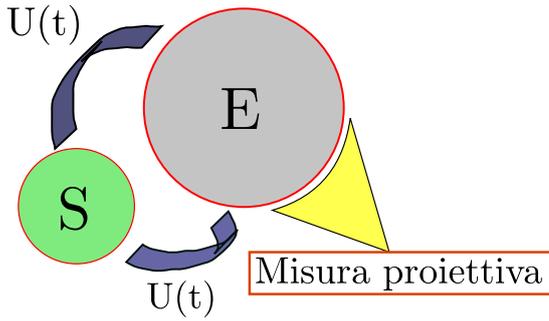


Figura 1.1: Rappresentazione schematica di una misura indiretta su S

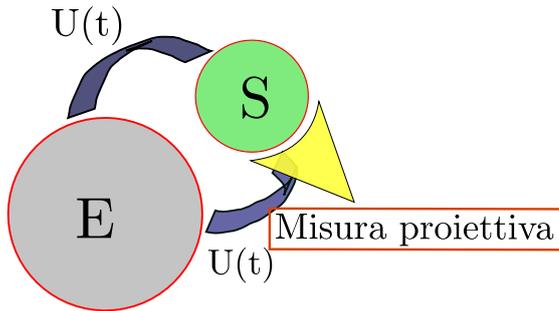


Figura 1.2: Rappresentazione schematica di una misura rumorosa su S

1.5.1 Esempi

Questo formalismo descrive efficacemente molte situazioni. Come abbiamo visto si può trattare con le POVM una *misura indiretta*, come rappresentato nella figura 1.1. Un altro processo descrivibile da una misura POVM è una *misura rumorosa*, in cui si effettua una misura proiettiva sul sistema di interesse dopo averlo lasciato evolvere a contatto con l'ambiente E (figura 1.2). Per finire anche le *misure congiunte* rientrano nell'ambito di questo formalismo; sono rappresentate in figura 1.3. In questo caso effettuiamo una misura proiettiva su S e su E, cercando di ricavare in questo modo informazioni sullo stato in cui si trova S.

Analogamente a quanto accade per le proiettive, anche per le POVM si può parlare di *collasso del sistema* dopo la misura: In una misura POVM a operatori E_j di uno stato ρ , qualora si verifichi l'outcome j , lo stato ρ collassa in

$$\rho_j = \frac{M_j \rho M_j^\dagger}{\text{Tr}[M_j \rho M_j^\dagger]} \quad M_j = V \sqrt{E_j},$$

dove V è un operatore unitario (la sua forma esplicita dipende dal processo fisico che sottende la realizzazione della misura eseguita). Quindi dopo una POVM il sistema non collassa necessariamente in stati puri.

¹Le misure proiettive sono un caso particolare con $E_j = |j\rangle\langle j|$.

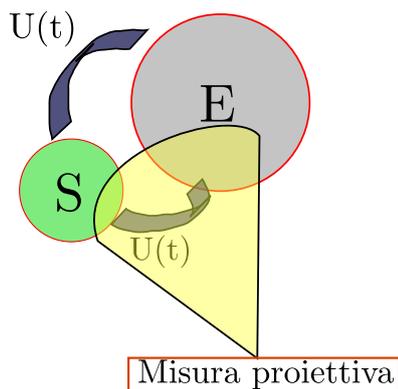


Figura 1.3: Rappresentazione schematica di una misura congiunta

1.6 Dinamica di sistemi aperti

Per il postulato di Schroedinger un sistema quantistico *isolato* evolve tramite il coniugio con una matrice unitaria (1.6). La presenza dell'ambiente rende possibili altri tipi di evoluzione temporale per il sistema, la classe più generale di queste trasformazioni è composta dalle mappe *completamente positive che preservano la traccia* (**CPT**) [11].

Definizione. Sia $\mathcal{M} : \sigma(\mathcal{H}_A) \rightarrow \sigma(\mathcal{H}_A)$ un operatore lineare sulle matrici densità del sistema A . Esso è CPT se:

1. Per ogni stato ρ_{AB} del un sistema composto AB , dove B è un generico sistema esterno, l'operatore che si ottiene lasciando agire \mathcal{M} su A e l'identità su B è definito positivo:

$$\mathcal{M} \otimes \mathcal{I}_B(\rho_{AB}) \geq 0.$$

2. Conserva la traccia: $Tr[\mathcal{M}(\theta)] = Tr[\theta]$, per ogni operatore θ .

La mappe CPT sono l'insieme più vasto di trasformazioni che si possono considerare per un sistema fisico. Le condizioni 1 e 2 espresse nella definizione semplicemente impongono che l'immagine di una matrice densità sia una matrice densità, e che questo avvenga anche se la trasformazione agisce solo su una parte del sistema (condizione di completa positività).

Un esempio importante di CPT, protagonista di molti modelli di termodinamica, è la *termalizzazione completa* \mathcal{T} , che manda uno stato ρ di Hamiltoniana H nello stato termico (1.2):

$$\mathcal{T}(\rho) = \rho_\beta(H) = \frac{e^{-\beta H}}{Z(H)}. \quad (1.11)$$

Vedremo nel prossimo paragrafo come le CPT si possano ottenere anche da evoluzioni unitarie a contatto con un ambiente esterno.

1.6.1 CPT: Rappresentazione di Stinespring e Kraus

Consideriamo il caso in cui il sistema di interesse A preparato in un arbitrario stato iniziale $\rho_A(0)$ stia interagendo con lo stato $|0\rangle_R$ di un ambiente esterno. Assumendo che non esistano altri sistemi in gioco, dopo un tempo di interazione t lo stato complessivo di S ed E sarà descritto dallo stato

$$\rho_{tot} = U(t)(\rho_A(0) \otimes |0\rangle_R\langle 0|)U^\dagger(t). \quad (1.12)$$

dove $U(t)$ è l'evoluzione ² unitaria associata all'interazione. Ne segue che lo stato di S sarà dato dalla matrice densità ridotta corrispondente, ovvero

$$\begin{aligned} \rho_A(t) &= Tr_R[U(t)(\rho_A(0) \otimes |0\rangle_R\langle 0|)U^\dagger(t)] = \\ &= \sum_j \langle j|U(t)|0\rangle_R \rho_S(0) \langle 0|U^\dagger(t)|j\rangle_R = \\ &= \sum_j M_j \rho_A(0) M_j^\dagger, \end{aligned} \quad (1.13)$$

con

$$M_j = \langle j|U(t)|0\rangle_R.$$

Gli M_j sono detti operatori di Kraus, e agiscono su S. Per costruzione verificano la condizione di normalizzazione:

$$\sum_j M_j^\dagger M_j = \mathbb{1}_S.$$

Per $|0\rangle_R$ fissato, le equazioni di cui sopra definiscono una mappa $\rho_A(0) \rightarrow \rho_A(t)$. In particolare (1.12) costituisce una *rappresentazione alla Stinespring* per tale mappa, mentre la (1.13) costituisce una *rappresentazione alla Kraus* (il concetto è riassunto in figura 1.4). In realtà si può dimostrare [11] anche che qualunque CPT può essere espressa nelle forme di Stinespring e di Kraus, a patto di scegliere in modo corretto l'unitaria U e il sistema esterno E nel primo caso e un set di operatori di Kraus M_j nel secondo.

1.6.2 Distinguibilità degli stati e mappe CPT

Visto che gli stati sono rappresentati da matrici su uno spazio di Hilbert si può definire una *distanza* tra di essi, la più utilizzata in teoria dell'informazione quantistica è la **distanza traccia** [23]:

$$D(\rho, \sigma) = \frac{1}{2} Tr|\rho - \sigma|, \quad (1.14)$$

dove

$$|\rho - \sigma| = \sqrt{(\rho - \sigma)^\dagger(\rho - \sigma)}.$$

²Nel caso in cui lo stato dell'ambiente fosse descritto da una matrice densità non pura τ_E , piuttosto che dallo stato puro $|0\rangle_R\langle 0|$, la rappresentazione della mappa $\rho_A(0) \rightarrow \rho_A(t)$ corrispondente viene detta rappresentazione di Stinespring generalizzata o rappresentazione fisica.

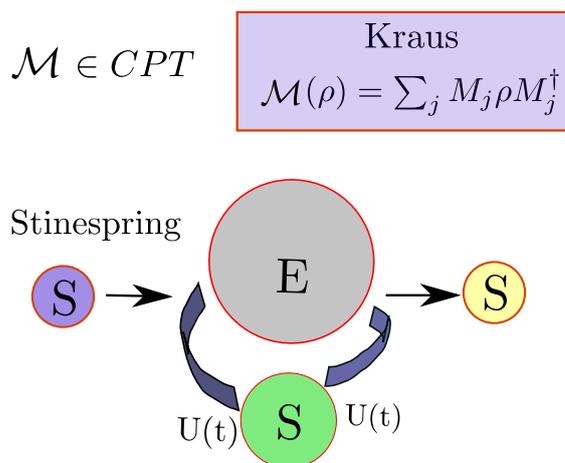


Figura 1.4: Trasformazioni CPT

La distanza traccia tra due stati ha un importante significato fisico, infatti:

$$D(\rho, \sigma) = \max_{POVM} D(\{p_j\}, \{q_j\}),$$

dove $D(\{p_j\}; \{q_j\})$ è la distanza di Kolmogorov tra le due distribuzioni $\{p_j\}$ e $\{q_j\}$. Spieghiamo la proprietà precedente. Supponiamo di fare una misura POVM su entrambi gli stati ρ e σ . Otterremo due distribuzioni di probabilità $\{p_j\}$ e $\{q_j\}$ per gli outcome j -esimi della POVM sui due stati. Classicamente per distinguere due distribuzioni di probabilità si usa la *distanza di Kolmogorov* [23]:

$$D(\{q_j\}, \{p_j\}) = \frac{1}{2} \sum_j |p_j - q_j|. \quad (1.15)$$

Quindi si sceglie la migliore POVM possibile per ridurre la distanza di Kolmogorov delle distribuzioni risultanti. La distanza traccia è quindi direttamente legata alla capacità che abbiamo di discriminare tra due stati (una discussione più approfondita è contenuta in [23]).

Per quanto riguarda il comportamento sotto evoluzione temporale si può mostrare che la distanza traccia tra due stati è invariante per trasformazioni unitarie:

$$D(U\rho U^\dagger, U\sigma U^\dagger) = D(\rho, \sigma). \quad (1.16)$$

Mentre è non crescente per evoluzioni CPT:

$$D(\mathcal{M}(\rho), \mathcal{M}(\sigma)) \leq D(\rho, \sigma).$$

Quindi in un'evoluzione a contatto con un ambiente esterno (CPT) perdiamo distinguibilità degli stati, perché la distanza traccia diminuisce, come rappresentato artisticamente

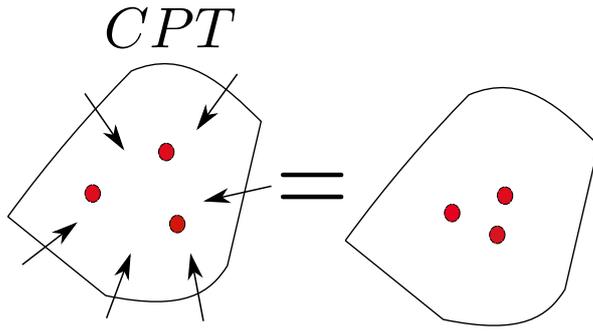


Figura 1.5: L'evoluzione CPT riduce la distinguibilità degli stati. I tre punti rappresentano stati nell'insieme convesso. $\sigma(H)$

in figura 1.5. Ad esempio consideriamo una *termalizzazione completa* (1.11). In questo caso drastico tutte le matrici densità hanno la stessa immagine, quindi

$$D(\mathcal{T}(\rho), \mathcal{T}(\sigma)) = 0 \quad \forall \rho, \sigma, \quad (1.17)$$

e non si può in nessun modo ricostruire gli stati di partenza dopo che la CPT è avvenuta.

1.6.3 Master equations

Se il sistema non è isolato a ogni tempo t lo stato evolve secondo una trasformazione \mathcal{M}_t CPT. Supponiamo inoltre che:

1. La famiglia ad un parametro $\{\mathcal{M}_t, t \geq 0\}$ sia regolare, cioè gli elementi di matrice di $\mathcal{M}_t(\rho)$ siano differenziabili.
2. La famiglia \mathcal{M}_t formi un *semigrupp*o, cioè: $\mathcal{M}_t \circ \mathcal{M}_{t'} = \mathcal{M}_{t+t'}$, dove con il simbolo \circ si indica la composizione per concatenazione tra i due operatori.

La prima proprietà è un'ipotesi di lavoro ragionevole, basata sul fatto che le traiettorie dei sistemi sono intrinsecamente continue, mentre la seconda è una tipica caratteristica dei processi Markoviani. In un processo Markoviano le probabilità di transizione a un certo istante t dipendono soltanto dallo stato al tempo t . Fisicamente questa è un'ipotesi sulla dinamica dell'ambiente con cui il sistema è a contatto. Se questa è molto più veloce dei tempi caratteristici del sistema si può supporre che l'ambiente rimanga *localmente invariato*, perché ogni modifica si ridistribuisce su di esso e si disperde. Quindi i gradi di libertà dell'ambiente con cui il sistema interagisce non cambiano. Da un semigrupp \mathcal{M}_t così definito possiamo ricavare una **master equation**, cioè cercare di trovare la forma differenziale dell'equazione che descrive l'evoluzione di $\rho(t) = \mathcal{M}_t(\rho(0))$. Se lo facciamo otteniamo una legge con questa forma [11]:

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = \frac{i}{\hbar}[\rho(t), H] + \mathcal{D}(\rho(t)). \quad (1.18)$$

Dove H è un operatore autoaggiunto e rappresenta la parte Hamiltoniana dell'evoluzione del sistema. Il superoperatore \mathcal{D} è detto *dissipatore* ed è, per definizione, tutta quella parte dell'interazione che non può essere scritta in H , per la forma esplicita di \mathcal{D} si può consultare [24]. Il ruolo di \mathcal{D} è evidente: se non ci fosse, per quanto discusso nella sezione (1.2), l'evoluzione sarebbe unitaria. \mathcal{D} è responsabile della diminuzione della *distanza traccia* (descritta nel paragrafo 1.6.2), che è connessa alla nostra capacità di distinguere gli stati tra loro, quindi all'informazione che abbiamo sul sistema. Quando cominceremo a parlare di termodinamica questa dissipazione di informazione per effetto del contatto con l'ambiente si tradurrà in una perdita di energia sotto forma di calore.

1.7 Entropia degli stati quantistici

Cerchiamo una funzione che quantifichi l'incertezza che abbiamo sullo stato di un sistema fisico. Prima di affrontare il problema per le matrici densità, consideriamo una variabile casuale classica, definita da un insieme di valori x_i ciascuno associato a una certa probabilità p_i . In questo caso un buon indicatore dell'incertezza è l'entropia di Shannon [25]:

$$H(p_1, p_2, \dots, p_n) = - \sum_{p_i} p_i \log(p_i).$$

Questa funzione acquista significato operativo grazie al **teorema di Shannon** [25], che la lega al numero di bit necessari per comprimere i dati relativi alla variabile x_i .

Una sua generalizzazione al caso delle matrici densità è l'**entropia di Von Neumann**:

$$S(\rho) = -\text{Tr}(\rho \log \rho); \quad (1.19)$$

per la quale vale un analogo del teorema di Shannon, il **Teorema di Schumacher**, descritto in [26]. L'entropia di Von Neumann ha un ruolo fondamentale anche in termodinamica e in teoria della computazione [9]:

Principio di Landauer. *Per riinizializzare un sistema che si trova in uno stato ρ con entropia di Von Neumann $S(\rho)$ a temperatura T si deve dissipare in calore una quantità di energia uguale o superiore a $kTS(\rho)$, dove k è la costante di Boltzmann.*

La *riinizializzazione* è un processo che porta il sistema in uno stato puro. Scenderemo più nel dettaglio riguardo a questo importante principio nell' **appendice B**.

Capitolo 2

Operazioni termiche

2.1 Definizione

In questo capitolo, seguendo [12], daremo una descrizione dei fenomeni termodinamici nel contesto formale della meccanica quantistica. La tipica trasformazione a temperatura costante consiste nell'interazione tra un sistema e un bagno termico a cui, eventualmente, lo sperimentatore prende parte variando alcune grandezze fisiche (volume, campo magnetico) presenti nell'Hamiltoniana.

Per studiare questo tipo di processi gli autori di [12, 27] si basano su alcuni dei concetti fondamentali che abbiamo introdotto nel capitolo 1. Consideriamo il sistema A, descritto dalla matrice densità ρ_A e dall'Hamiltoniana H_A e mettiamolo a contatto con un bagno termico R, con stato τ_R e Hamiltoniana H_R . Per descrivere l'evoluzione temporale di A possiamo usare la dinamica dei sistemi aperti discussa in (1.6.1). La trasformazione può essere espressa in modo naturale con la rappresentazione di Stinespring (1.12):

$$\rho_A(t) = \text{Tr}_R[U(t)(\rho_A(0) \otimes \tau_R)U^\dagger(t)], \quad (2.1)$$

dove $U(t)$ è l'unitaria che, per un assegnato tempo t , accoppia A e R. Questa trasformazione sarà indotta da una variazione nel tempo dell'Hamiltoniana iniziale $H_A + H_R$, che acquisirà dei termini di interazione. Per descrivere processi di termalizzazione tra tutte le possibili scelte di $U(t)$ gli autori di [12] selezionano quelle particolari trasformazioni unitarie che conservano l'energia totale, ossia tali per cui:

$$[U(t'), H_A + H_R] = 0 \quad \forall t' \in [0, t]. \quad (2.2)$$

Con questa assunzione impediamo gli scambi di energia tra il sistema complessivo AR e l'esterno (anche qualunque tipo di lavoro). Nella sezione (2.3) vedremo la generalizzazione delle equazioni (2.1) e (2.2) a uno scenario in cui sono ammessi scambi di energia tra AR e delle terze parti.

Per quanto riguarda il bagno termico R, seguendo [12] ne diamo la seguente caratterizzazione:

1. I sottospazi a energia E_R hanno una degenerazione $\Gamma(E_R)$ proporzionale ¹ a $e^{\beta E_R}$.

¹Questa è la proprietà standard dei bagni termici anche in meccanica statistica classica [28].

Quindi, indicando con Π_{E_R} il proiettore sul sottospazio di energia E_R , otteniamo:

$$\text{Tr}(\Pi_{E_R}) \equiv \Gamma(E_R) = ce^{\beta E_R}, \quad (2.3)$$

dove c è una costante di proporzionalità.

2. Il bagno si trova in uno stato di Gibbs termico (1.2):

$$\tau_R = \rho_\beta(H_R) = \frac{e^{-\beta H_R}}{Z(H_R)} = \sum_{E_R} \frac{e^{-\beta E_R} \Pi_{E_R}}{Z(H_R)}, \quad (2.4)$$

dove $\beta = \frac{1}{kT}$ è la temperatura inversa del bagno e dove la funzione di partizione può essere espressa tramite l'eq. (2.3) come segue:

$$Z(H_R) = \sum_{E_R} e^{-\beta E_R} \Gamma(E_R) = \sum_{E_R} e^{-\beta E_R} ce^{\beta E_R} = N_R c, \quad (2.5)$$

essendo N_R la dimensione dello spettro del bagno termico.

3. Le tipiche energie del bagno sono molto più grandi di quelle del sistema A: $E_R \gg E_A$.

Si definisce **operazione termica** su un sistema A l'evoluzione temporale (2.1) in cui $U(t)$ è vincolata dalla (2.2) e il bagno termico gode delle proprietà appena illustrate.

2.2 Condizioni di termomaggiorizzazione

A livello macroscopico una transizione isoterma spontanea tra uno stato ρ_i e uno stato ρ_f può avvenire soltanto se

$$F(\rho_i) \geq F(\rho_f), \quad (2.6)$$

dove F è la funzione di stato energia libera definita dalla (1.4). In termodinamica classica esistono molte altre funzioni di stato, in termini delle quali si possono formulare delle condizioni analoghe per diversi processi spontanei [29]. E per le *operazioni termiche* definite nel paragrafo precedente? Esistono delle condizioni che debbono essere soddisfatte dagli stati iniziale e finale affinché possano essere connessi tramite una di tali trasformazioni? Dopo aver ricavato tali condizioni, dette di *termomaggiorizzazione*, potremo usarle per discutere il problema dell'estrazione del lavoro accennato nell'introduzione.

2.2.1 Relazione di maggiorizzazione

Per definire in modo corretto il concetto di termomaggiorizzazione è opportuno in primo luogo introdurre quello di maggiorizzazione. Quest'ultimo è un quasi-ordinamento tra vettori reali che in qualche modo indica quale tra essi sia il più disordinato. Più precisamente, supponiamo che $x = (x_1, \dots, x_d)$ e $y = (y_1, \dots, y_d)$ siano due vettori d -dimensionali.

Usiamo la notazione x^\downarrow per indicare un ordinamento in senso decrescente di x . Diciamo che $y \succ x$ (si legge y maggiorizza x) se e solo se, per ogni $j \leq d$ è vero che:

$$\sum_{i=1}^j x_i^\downarrow \leq \sum_{i=1}^j y_i^\downarrow. \quad (2.7)$$

Si può definire una relazione analoga anche nel caso delle matrici densità, in particolare, dati due stati ρ e σ , introduciamo la notazione $\rho \succ \sigma$ per dire che lo spettro di ρ maggiorizza quello di σ . Un risultato importante per i nostri scopi è dato dal seguente teorema, valido per due stati $\sigma(t)$ e $\sigma(0)$:

$$\exists U(t), d \text{ tali che } \sigma(t) = \text{Tr}_\eta[U(t)(\sigma(0) \otimes \eta_d)U^\dagger(t)] \Leftrightarrow \sigma(0) \succ \sigma(t), \quad (2.8)$$

in cui η_d è lo stato completamente misto di dimensione d , $U(t)$ è un operatore unitario. Nella (2.8) la traccia è svolta solo sui gradi di libertà di η_d . Nell'**appendice A** faremo un cenno all'utilità di questo teorema in teoria dell'entanglement, altrimenti rimandiamo a [30] dove è presente una discussione completa; per la derivazione matematica dei teoremi si può consultare [31].

Il teorema (2.8) ci permette di determinare se la transizione da $\sigma(0)$ a $\sigma(t)$ è possibile a contatto con un ambiente completamente misto η_d confrontando un insieme di funzioni di stato tra loro, le somme parziali (2.7). È un teorema molto importante perché è il primo collegamento tra la dinamica dei sistemi aperti e la relazione di maggiorizzazione, per sfruttarlo a nostro vantaggio dovremo ricondurre la (2.1) a un'evoluzione del tipo descritto nel membro di sinistra della (2.8).

2.2.2 Operazioni termiche sui blocchi di energia fissata

Poiché vale l'eq. (2.2) l'evoluzione è *unitaria a blocchi* sui sottospazi di energia fissata E . Per sfruttare questa proprietà è conveniente decomporre lo stato $\rho_A \otimes \tau_R$ nelle sue componenti a energia fissata $\Pi_E \rho_A \otimes \tau_R \Pi_E$. Per farlo cominciamo scomponendo nello stesso modo ρ_A , che supponiamo essere diagonale a blocchi sulla base delle energie accessibili al sistema A; questa ipotesi sarà sempre soddisfatta dagli stati a cui ci interesseremo nel corso di questa trattazione:

$$\rho_A = \sum_{E_A} \Pi_{E_A} \rho_A \Pi_{E_A}. \quad (2.9)$$

dove E_A sono le energie accessibili al sistema A:

$$H_A = \sum_{E_A} \Pi_{E_A} E_A. \quad (2.10)$$

Utilizzando le eq. (2.9) e (2.4) possiamo riscrivere $\rho_A \otimes \tau_R$:

$$\begin{aligned}
\rho_A \otimes \tau_R &= \sum_{E_A, E_R} \Pi_{E_A} \rho_A \Pi_{E_A} \otimes \frac{e^{-\beta E_R}}{Z(H_R)} \Pi_{E_R} \\
&= \sum_{E_A, E} \Pi_{E_A} \rho_A \Pi_{E_A} \otimes \frac{e^{\beta(-E+E_A)}}{Z(H_R)} \Pi_{E-E_A}.
\end{aligned} \tag{2.11}$$

A questo punto utilizziamo la (2.5) per ottenere:

$$\frac{e^{\beta(-E+E_A)}}{Z(H_R)} \Pi_{E-E_A} = \frac{e^{\beta(-E+E_A)}}{cN_R} \Pi_{E-E_A} = \frac{1}{N_R} \eta_{E-E_A},$$

Dove abbiamo indicato con $\eta_{E-E_A} = \frac{\Pi_{E-E_A}}{e^{\beta(E-E_A)c}}$ il proiettore normalizzato sul sottospazio del bagno termico a energia $E - E_A$.

Con questi accorgimenti la (2.11) può quindi essere scritta come somma di termini del tipo:

$$\Pi_E \rho_A \otimes \tau_R \Pi_E = \sum_{E_A} \Pi_{E_A} \rho_A \Pi_{E_A} \otimes \frac{\eta_{E-E_A}}{N_R}, \tag{2.12}$$

che descrivono il sistema formato da A e dal bagno termico R nel caso in cui l'energia totale sia fissata al valore E. Adesso cerchiamo di riscrivere lo stato (2.12) in una forma simile a $\sigma \otimes \eta_d$ per poter invocare il teorema (2.8), a questo proposito sfruttiamo le ipotesi 1 e 3 sui bagni termici introdotte all'inizio di questa sezione. In base ad esse possiamo assumere che, per qualunque $E_R = E - E_A$, le degenerazioni degli autospazi del bagno termico con E_R fissato siano grandi e proporzionali a una costante $d \gg 1$. Questo ci permette di immaginare il proiettore η_{E-E_A} come prodotto di due proiettori di cui uno di dimensione d , ossia

$$\eta_{E-E_A} = \eta_d \otimes \eta_{\hat{E}-E_A}, \tag{2.13}$$

che, sostituita nella (2.12), restituisce

$$\Pi_E \rho_A \otimes \tau_R \Pi_E = \frac{1}{N_R} \sum_{E_A} \Pi_{E_A} \rho_A \Pi_{E_A} \otimes \eta_{\hat{E}-E_A} \otimes \eta_d. \tag{2.14}$$

L'evoluzione temporale, grazie alla condizione (2.2), è una generica evoluzione unitaria U_E sullo stato (2.14) ovvero, trascurando un irrilevante fattore di normalizzazione:

$$\sum_{E_A} \Pi_{E_A} \rho_A(t) \Pi_{E_A} \otimes \eta_{\hat{E}-E_A} \otimes \eta_d = U_E(t) \left(\sum_{E_A} \Pi_{E_A} \rho_A(0) \Pi_{E_A} \otimes \eta_{\hat{E}-E_A} \otimes \eta_d \right) U_E^\dagger(t) \tag{2.15}$$

che, tracciando via i gradi di libertà di η_d , è esattamente nella forma che compare al primo membro della (2.8), avendo la cura di definire:

$$\sigma(0) = \sum_{E_A} \Pi_{E_A} \rho_A(0) \Pi_{E_A} \otimes \eta_{\hat{E}-E_A}; \quad \sigma(t) = \sum_{E_A} \Pi_{E_A} \rho_A(t) \Pi_{E_A} \otimes \eta_{\hat{E}-E_A}. \quad (2.16)$$

A questo punto usando il teorema (2.8) concludiamo che $\rho_A(0)$ può evolvere in $\rho_A(t)$ sotto operazioni termiche se e solo se $\sigma(0) \succ \sigma(t)$, cioè se:

$$\sum_{E_A} \Pi_{E_A} \rho_A(0) \Pi_{E_A} \otimes \eta_{\hat{E}-E_A} \succ \sum_{E_A} \Pi_{E_A} \rho_A(t) \Pi_{E_A} \otimes \eta_{\hat{E}-E_A}, \quad (2.17)$$

che coinvolge solo informazioni relative agli stati $\rho_A(0)$ e $\rho_A(t)$ ad eccezione di \hat{E} che, come vedremo nel prossimo paragrafo scrivendo le condizioni (2.17) in termini di curve di Lorenz, è ininfluyente.

2.2.3 Curve di Lorenz

Scriviamo in modo esplicito la condizione (2.17), usando la definizione di maggiorizzazione (2.7). A tal fine dobbiamo calcolare lo spettro ordinato degli stati σ definiti nella (2.16). Un generico stato σ è della forma:

$$\sigma = \sum_{E_A} \Pi_{E_A} \rho \Pi_{E_A} \otimes \eta_{\hat{E}-E_A}. \quad (2.18)$$

Per cominciare consideriamo il blocco $\Pi_{E_1} \rho_A \Pi_{E_1}$ a energia del sistema fissata E_1 . Un certo numero di autovalori di ρ_A saranno in questo blocco, chiamiamoli $p(E_1, j)$ labellandoli con l'indice j . Gli autovalori di $\Pi_{E_1} \rho_A \Pi_{E_1} \otimes \eta_{\hat{E}-E_1}$ sono i prodotti degli $p(E_1, j)$ con gli autovalori di $\eta_{\hat{E}-E_1}$. Per definizione, $\eta_{\hat{E}-E_1}$ è il proiettore normalizzato di dimensione $ce^{\beta(\hat{E}-E_1)} = \Gamma(\hat{E})e^{-\beta E_1}$, quindi i suoi autovalori sono un gruppo di $\Gamma(\hat{E})e^{-\beta E_1}$ elementi tutti uguali a $\frac{1}{\Gamma(\hat{E})e^{-\beta E_1}}$. Effettuando il prodotto si ricava lo spettro di $\Pi_{E_1} \rho \Pi_{E_1} \otimes \eta_{\hat{E}-E_1}$, che consiste in tanti gruppi di dimensione² $\Gamma(\hat{E})e^{-\beta E_1}$, uno per ogni $p(E_1, j)$, in cui gli autovalori sono $\frac{p(E_1, j)}{\Gamma(\hat{E})e^{-\beta E_1}}$.

A questi gruppi che abbiamo appena identificato se ne aggiungono altri relativi agli autovalori $p(E_2, j), p(E_3, j) \dots$ di altri blocchi a energia diversa; riassumendo, per ogni autovalore p_k di ρ_A nello spettro σ è presente il gruppo di autovalori:

$$\overbrace{\frac{1}{\Gamma(\hat{E})} e^{\beta E_k} p_k, \frac{1}{\Gamma(\hat{E})} e^{\beta E_k} p_k, \dots}^{\Gamma(\hat{E})e^{-\beta E_k} \text{ volte}}$$

Lo spettro ordinato R^\downarrow contiene questi gruppi uno dopo l'altro, ordinati in senso decrescente. Definiamo il vettore delle somme parziali S_n , che entra in gioco nelle condizioni (2.7), e disegniamone il grafico (detto **curva di Lorenz**) in funzione di $\frac{n}{\Gamma(\hat{E})}$.

²Chiamiamo $\Gamma(\hat{E})$ la degenerazione del bagno termico a energia \hat{E} , usando la notazione della (2.3).

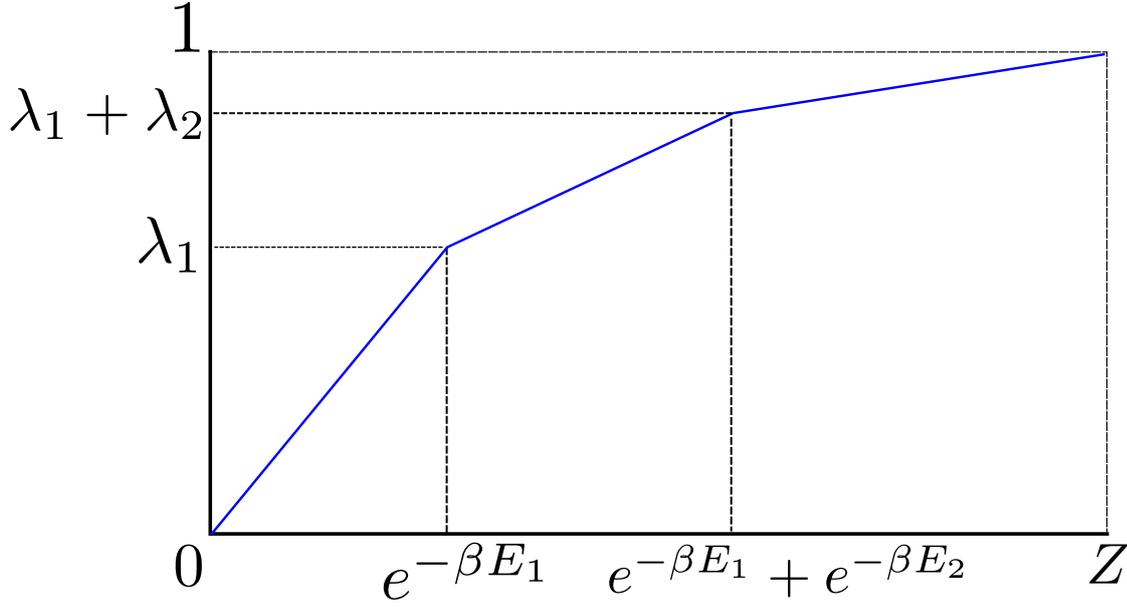


Figura 2.1: Una curva di Lorenz completa, nel caso in cui il sistema A è di dimensione 3. Sono rappresentate le somme parziali S_n in funzione di $\frac{n}{\Gamma(\hat{E})}$.

Cominciamo da $n = 0$, in cui banalmente $S_0 = 0$. Poi iniziamo a sommare gli elementi del primo gruppo, che è composto da $\Gamma(\hat{E})e^{-\beta E_1}$ autovalori tutti uguali a $\frac{p_1 e^{\beta E_1}}{\Gamma(\hat{E})}$. Quindi per $1 \leq n \leq \Gamma(\hat{E})e^{-\beta E_1}$ si ha

$$S_n = n \frac{p_1 e^{\beta E_1}}{\Gamma(\hat{E})},$$

cioè S_n è una linea che connette il punto $(0,0)$ col punto $(e^{-\beta E_1}, p_1)$, che è il primo segmento (da sinistra verso destra) della spezzata rappresentata in figura 2.1.

Per $n \geq \Gamma(\hat{E})e^{-\beta E_1}$ entrano in gioco gli elementi del secondo gruppo di autovalori, che sono tutti uguali a $\frac{p_2 e^{\beta E_2}}{\Gamma(\hat{E})}$:

$$\sum_{j=0}^n R_j^\downarrow = p_1 + \sum_{j=e^{-\beta E_1}}^n \frac{p_2 e^{\beta E_2}}{\Gamma(\hat{E})} = p_1 + (n - e^{-\beta E_1}) \frac{p_2 e^{\beta E_2}}{\Gamma(\hat{E})};$$

Che è l'equazione di una retta che congiunge i punti $(e^{-\beta E_1}, p_1)$ e $(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}, p_1 + p_2)$. Questa linea si connette alla precedente in $(e^{-\beta E_1}, p_1)$ e ha coefficiente angolare minore, dato l'ordinamento decrescente dello spettro (è il secondo segmento di spezzata in figura 2.1).

La costruzione della curva di Lorenz continua così, spezzata dopo spezzata, finché si arriva nel punto $(Z = \sum_{i=1}^N e^{-\beta E_i}, 1)$, dove N è il numero di autovalori dello stato ρ_A (si veda la figura 2.1). Quindi, senza calcolare ogni volta tutte le somme parziali, abbiamo mostrato che:

Costruzione delle curve di Lorenz. *la curva di Lorenz di uno stato ρ si può costruire ordinando gli autovalori p_j in modo tale che $p_j e^{\beta E_j}$ sia crescente in j , plottando i punti $(\sum_{i=j}^n e^{-\beta E_i}, \sum_{j=0}^n p_j)$ e connettendo con una linea ogni punto col precedente e il successivo.*

L'unica cosa che rimane da fare è confrontare le somme parziali come prescritto dalla (2.7), ma dato che le curve di Lorenz ne sono i grafici, basta confrontare queste ultime. Così ricaviamo le condizioni di termomaggiorizzazione espresse con le curve di Lorenz:

Condizioni di termomaggiorizzazione. *Uno stato $\rho(0)$ può evolvere in uno stato $\rho(t)$ sotto operazioni termiche se e solo se la curva di Lorenz di $\rho(0)$ domina sempre quella di $\rho(t)$.*

Queste forma della termomaggiorizzazione è esattamente quella che useremo nella prossima sezione per discutere il problema dell'estrazione del lavoro da un sistema microscopico quantistico.

2.3 Operazioni termiche ed estrazione del lavoro

E' arrivato il momento di ampliare la teoria vista fino ad ora per includere nel bilancio energetico anche il lavoro fatto (o subito) dal sistema. Nelle operazioni termiche, a causa della (2.2), non c'è alcuno scambio di energia tra A ed R e delle terze parti. D'altra parte non possiamo rinunciare alla (2.2), che è stata cruciale nella derivazione delle condizioni di termomaggiorizzazione. Un modo molto elegante di aggirare quest'ostacolo è la strategia proposta in [13]: inserire un terzo sistema B, la *batteria*, e associare al lavoro la porzione di energia contenuta in B. Con questa modifica la (2.1) diventa:

$$\rho_{AB}(t) = Tr_R[U(t)(\rho_A(0) \otimes \rho_B(0) \otimes \tau_R)U^\dagger(t)],$$

mentre per la condizione di conservazione dell'energia totale si ha:

$$[H_R + H_A + H_B, U(t)] = 0,$$

dove H_B è l'Hamiltoniana della batteria di autovalori L_i e autovettori $|L_i\rangle$. In generale assumeremo che la batteria all'inizio del processo sia scarica, ossia inizializzata nel livello fondamentale di H_B :

$$\rho_B(0) = |0\rangle_B \langle 0| \quad (2.19)$$

e che alla fine sia in uno stato misto che rappresenta la *distribuzione di probabilità* del lavoro estratto:

$$\rho_{AB}(t) = \sum_{L_i} p_{L_i} |L_i\rangle_B \langle L_i| \otimes \rho_A(t). \quad (2.20)$$

Per trovare dei vincoli sulla distribuzione p_{L_i} basta applicare le **condizioni di termomaggiorizzazione** trovate alla fine del paragrafo (2.2.3) alla transizione:

$$\rho_A^i \otimes |0\rangle_B \langle 0| \quad \longrightarrow \quad \sum_{L_i} p_{L_i} |L_i\rangle_B \langle L_i| \otimes \rho_A^f.$$

Nei paragrafi successivi calcoleremo esplicitamente questi vincoli, in particolare, come accennato nell'introduzione, ci interesseremo alla probabilità di estrarre un lavoro L che eventualmente ecceda la soglia reversibile.

2.3.1 Probabilità di estrazione del lavoro in un'operazione termica

Consideriamo un'operazione termica che porta un sistema a due livelli ³. da uno stato iniziale ρ_A^i a uno stato finale ρ_A^f , entrambi termici (1.2). Ci chiediamo se è possibile estrarre lavoro dal sistema durante tale processo e, in caso di risposta affermativa, quale è la probabilità di riuscire in questo proposito. La probabilità dipenderà dagli stati ρ_A^i e ρ_A^f , e dall'ammontare di energia L che ci interessa estrarre. Usando il formalismo descritto nel paragrafo precedente aggiungiamo al sistema una batteria con due livelli accessibili:

1. $|L\rangle_B\langle L|$, se la batteria è in questo stato alla fine del processo significa che è stata estratta la quantità di lavoro L . In tal caso diremo che l'operazione di estrazione del lavoro ha avuto successo.
2. $|L'\rangle_B\langle L'|$, in cui l'energia estratta è $L' \leq 0$.

Per tenere meglio sotto controllo le variazioni dell'Hamiltoniana del sistema usiamo la seguente notazione (introdotta in [27, 13]):

$$\rho_i \otimes |H_i\rangle_C\langle H_i| \quad e \quad \rho_f \otimes |H_f\rangle_C\langle H_f|,$$

in cui è stato introdotto un bit di controllo C che scrive nello stato l'informazione relativa alla sua Hamiltoniana. Ad esempio dire che lo stato del sistema è $\rho_i \otimes |H_i\rangle_C\langle H_i|$ è un altro modo per dire che il sistema è in ρ_i e la sua Hamiltoniana è H_i . Tenendo conto di tutto questo il processo che dobbiamo discutere è:

$$\rho_A^i \otimes |H_i\rangle\langle H_i| \otimes |0\rangle_B\langle 0| \rightarrow \rho_A^f \otimes |H_f\rangle\langle H_f| \otimes [p_L |L\rangle_B\langle L| + (1 - p_L) |L'\rangle_B\langle L'|] \quad (2.21)$$

2.3.2 Calcolo della probabilità di successo

La (2.21) è un'operazione termica che coinvolge anche la batteria B e sappiamo che questa transizione è possibile se e solo se lo stato iniziale della (2.21) termomaggiorizza lo stato finale della medesima. Per applicare le condizioni ricavate nel paragrafo (2.2.3) costruiamo le curve di Lorenz associate ad ambo i membri della (2.21) e vediamo sotto quali vincoli su p_L la prima domina la seconda. Cominciamo con il primo membro:

$$\rho_A^i \otimes |H_i\rangle\langle H_i| \otimes |0\rangle_B\langle 0| \otimes \tau_\beta \quad (2.22)$$

³La limitazione ai sistemi a due livelli serve solo per comodità di calcolo; in realtà le proprietà che dimostreremo sono valide anche in sistemi di dimensione maggiore.

Sappiamo che lo stato del sistema è termico, con Hamiltoniana H_i , sia E_i l'energia dell'eccitato ⁴:

$$(|0\rangle_A \langle 0| \frac{1}{1+e^{-\beta E_i}} + |1\rangle_A \langle 1| \frac{e^{-\beta E_i}}{1+e^{-\beta E_i}}) \otimes |0\rangle_B \langle 0| \otimes \tau_\beta. \quad (2.23)$$

Possiamo raccogliere in una tabella gli autovettori, gli autovalori e le energie corrispondenti. Inoltre, dato che per costruire la curva di Lorenz dobbiamo ordinare in senso decrescente le quantità $\omega_j = p_j e^{\beta E_j}$, inseriamo una colonna anche per loro:

Autovettore	Autovalore	Energia	ω
$ 0\rangle_Q \otimes 0\rangle_B \otimes H_i\rangle$	$\frac{1}{1+e^{-\beta E_i}}$	0	$\frac{1}{1+e^{-\beta E_i}}$
$ 1\rangle_Q \otimes 0\rangle_B \otimes H_i\rangle$	$\frac{e^{-\beta E_i}}{1+e^{-\beta E_i}}$	E_i	$\frac{1}{1+e^{-\beta E_i}}$

Dato che gli ω_j dei due autovalori sono uguali, è indifferente come decidiamo di ordinarli. Adesso tracciamo la curva di Lorenz disegnando i punti $(\sum_{i=1}^m e^{-\beta E_i}, \sum_{i=1}^m p_i)$ per ogni m e unendoli con dei segmenti. Usando i dati raccolti nella tabella precedente si ha che $\sum_{i=1}^m e^{-\beta E_i}$ è la somma degli esponenziali dei primi m elementi della terza colonna, mentre $\sum_{i=1}^m p_i$ è la somma dei primi m elementi della seconda colonna. Quindi i punti che si ottengono sono tre ($m = 0, 1, 2$) di coordinate $(0, 0)$, $(e^{-\beta E_i}, \frac{e^{-\beta E_i}}{1+e^{-\beta E_i}})$ e $(e^{-\beta E_i} + 1, 1)$. Il risultato è rappresentato in blu nelle figure⁵ 2.2 e 2.3. Usiamo lo stesso procedimento per il secondo membro della (2.21) raccogliendo i dati relativi in un'altra tabella:

Autovettore	Autovalore	Energia	ω
$ 0\rangle_A \otimes L'\rangle_B \otimes H_f\rangle$	$\frac{1}{1+e^{-\beta E_f}}(1-p_L)$	L'	$\frac{e^{\beta L'}}{1+e^{-\beta E_f}}(1-p_L)$
$ 1\rangle_A \otimes L'\rangle_B \otimes H_f\rangle$	$\frac{e^{-\beta E_f}}{1+e^{-\beta E_f}}(1-p_L)$	$L' + E_f$	$\frac{e^{\beta L'}}{1+e^{-\beta E_f}}(1-p_L)$
$ 0\rangle_A \otimes L\rangle_B \otimes H_f\rangle$	$\frac{1}{1+e^{-\beta E_f}}p_L$	L	$\frac{e^{\beta L}}{1+e^{-\beta E_f}}p_L$
$ 1\rangle_A \otimes L\rangle_B \otimes H_f\rangle$	$\frac{e^{-\beta E_f}}{1+e^{-\beta E_f}}p_L$	$L + E_f$	$\frac{e^{\beta L}}{1+e^{-\beta E_f}}p_L$

Per i primi due autovalori si ottiene $\omega_1 = \frac{e^{\beta L'}}{1+e^{-\beta E_f}}(1-p_L)$, mentre per gli ultimi due si ottiene $\omega_2 = \frac{e^{\beta L}}{1+e^{-\beta E_f}}p_L$. La curva di Lorenz dello stato finale è diversa a seconda che sia $\omega_1 \geq \omega_2$ o viceversa, perché cambia l'ordinamento dello spettro. La condizione sugli ω può essere riscritta in termini di probabilità:

$$\frac{e^{\beta L'}}{1+e^{-\beta E_f}}(1-p_L) \geq \frac{e^{\beta L}}{1+e^{-\beta E_f}}p_L.$$

⁴L'energia del fondamentale può essere sempre posta uguale a 0 dato che le probabilità sono invarianti sotto l'aggiunta di una costante additiva nell'Hamiltoniana.

⁵Nella figura abbiamo usato la definizione di funzione di partizione Z (1.3), in particolare: $Z_i = 1 + e^{-\beta E_i}$, $Z_f = 1 + e^{-\beta E_f}$ e $Z_L = e^{-\beta L} + e^{-\beta L'}$.

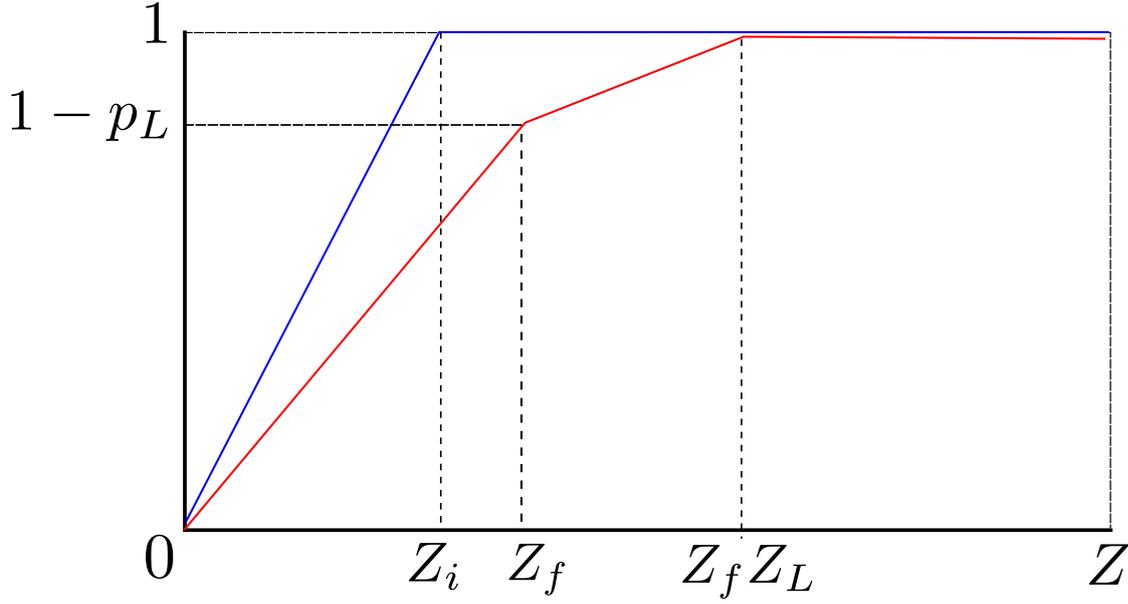


Figura 2.2: La curva di Lorenz dello stato iniziale della (2.21) (in blu) e quella dello stato finale nel caso in cui $\omega_1 \geq \omega_2$ (in rosso).

$$p_L \leq \frac{1}{1 + e^{\beta(L-L')}}. \quad (2.24)$$

In figura 2.2 rappresentiamo la curva di Lorenz nel caso $p_L \leq \frac{1}{1+e^{\beta(L-L'')}}$ in rosso, mentre quella blu è la curva di Lorenz dello stato iniziale. Perché il processo sia possibile la curva blu deve dominare quella rossa: per sapere se questo avviene ci basta confrontare i coefficienti angolari dei primi segmenti delle due spezzate, ottenendo:

$$\frac{1}{Z_i} \geq \frac{e^{\beta L'}}{Z_f} (1 - p_L). \quad (2.25)$$

Adesso costruiamo le curve di Lorenz nel caso in cui la (2.24) è rappresentiamo il tutto in figura 2.3. Richiedendo che la curva blu domini la rossa è sufficiente confrontare i coefficienti angolari dei primi tratti ricavando:

$$\frac{1}{Z_i} \geq \frac{e^{\beta L}}{Z_f} p_L. \quad (2.26)$$

Riassumendo, la (2.25) si applica nel caso in cui sia valida la (2.24), mentre in caso contrario vale la (2.26):

$$\begin{aligned} p_L \leq \frac{1}{1 + e^{\beta(L-L')}} &\rightarrow p_L \geq 1 - \frac{Z_f}{Z_i} e^{-\beta L'} \\ p_L \geq \frac{1}{1 + e^{\beta(L-L')}} &\rightarrow p_L \leq \frac{Z_f}{Z_i} e^{-\beta L}, \end{aligned} \quad (2.27)$$

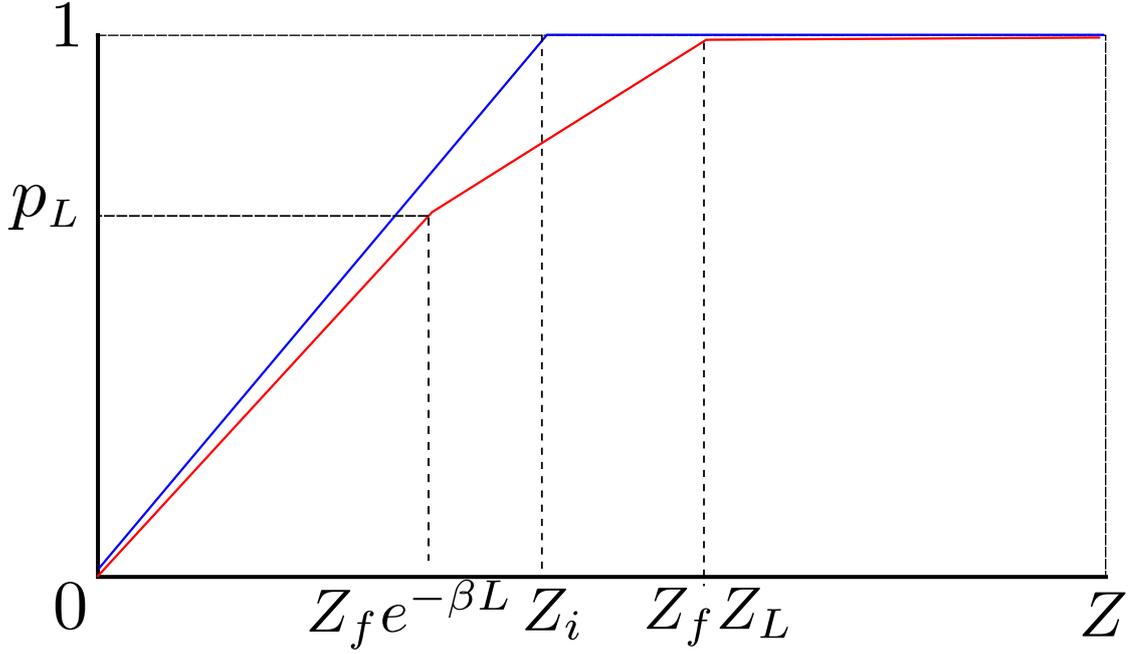


Figura 2.3: La curva di Lorenz dello stato iniziale della (2.21) (in blu) e quella dello stato finale nel caso in cui $\omega_1 \leq \omega_2$ (in rosso).

La prima condizione ci da un estremo inferiore per la probabilità di successo, mentre dalla seconda ricaviamo:

$$p_L \leq \frac{Z_f}{Z_i} e^{-\beta L} = e^{\beta(\Delta F - L)}, \quad (2.28)$$

dove abbiamo utilizzato la definizione di energia libera (1.4). La differenza di energia libera ΔF tra lo stato iniziale e quello finale è uguale al lavoro estratto in un processo reversibile. A differenza di quanto avviene per i sistemi macroscopici, nel caso di un sistema quantistico microscopico è possibile superare la soglia reversibile, ma la probabilità che il processo abbia successo scala secondo la (2.28).

Notiamo che esiste un caso in cui dalla (2.27) si ricava una disuguaglianza per p_L diversa dalla (2.28), questo avviene quando

$$\frac{Z_f}{Z_i} e^{-\beta L} \leq \frac{1}{1 + e^{\beta(L-L')}}. \quad (2.29)$$

Se è vera la (2.29) la seconda delle condizioni (2.27) non si verifica mai, quindi l'intervallo accessibile a p_L è dato dalla prima delle (2.27) e l'estremo superiore è $\frac{1}{1 + e^{\beta(L-L'')}}$. Comunque, se vogliamo studiare la probabilità di estrazione del lavoro oltre una soglia reversibile $\Delta F \geq 0$, scegliendo $L' \leq 0$ la condizione (2.29) non si verifica:

$$e^{\beta(\Delta F - L)} \leq \frac{1}{1 + e^{\beta(L-L')}} \quad \longrightarrow \quad e^{-\beta L} + e^{-\beta L'} \leq e^{-\beta \Delta F},$$

che è falsa ricordando che $L' \leq 0$ e $\Delta F \geq 0$. Dal punto di vista fisico assumere $L' \leq 0$ significa investire una certa quantità L' di energia dall'esterno; quest'ultima in caso di fallimento del processo di estrazione del lavoro viene dispersa nell'ambiente e non è più utilizzabile, si tratta quindi di una *risorsa* che utilizziamo per aumentare l'efficienza del processo.

Il risultato ottenuto in questo capitolo non chiude completamente la questione del lavoro estraibile per quanto riguarda le operazioni termiche, infatti abbiamo dimostrato che è impossibile superare il limite per la probabilità previsto dalla (2.28) usando operazioni termiche, ma non sappiamo se ne esiste qualcuna che satura questa soglia. Uno studio dettagliato dei processi di Jarzynski ci permetterà di approfondire l'argomento, al riguardo si può consultare il paragrafo (3.4) del prossimo capitolo.

Capitolo 3

Processi di Jarzynski

Negli ultimi anni i progressi della tecnologia hanno permesso la realizzazione e la misurazione di nano-sistemi termodinamici, in cui le scale di energia rilevanti sono dell'ordine di quella termica kT . In questi piccoli sistemi le fluttuazioni non sono più trascurabili e ciò influisce sul lavoro estratto che, a seconda di come hanno agito le fluttuazioni termiche durante il processo di estrazione, può assumere una moltitudine di valori. A ogni valore possibile è associata una certa probabilità, quindi si può definire una distribuzione di probabilità del lavoro estratto. In molti esperimenti [7, 16, 17, 18] questa distribuzione è stata misurata, e si è mostrata la validità dell'uguaglianza di Jarzynski [14]:

$$\sum_L P(L)e^{\beta L} = e^{\beta \Delta F}, \quad (3.1)$$

dove L sono i possibili lavori estratti dal sistema (un segno negativo corrisponde a un lavoro fatto) e ΔF è la differenza di energia libera (1.4) tra lo stato iniziale e quello finale. In molti casi vale una condizione ancora più forte della (3.1), la relazione di **fluttuazione di Crooks** [32], che lega la probabilità di estrarre un lavoro in un certo processo con la probabilità di estrarre il lavoro opposto nel processo inverso ¹:

$$\frac{P(L)}{P_{rev}(-L)} = e^{\beta(\Delta F - L)}. \quad (3.2)$$

Da questa relazione possiamo ottenere quella di Jarzynski: è sufficiente moltiplicare ambo i membri per $e^{\beta L} P_{rev}(L)$ e sommare su L .

L'uguaglianza di Jarzynski è molto interessante perché lega ΔF , che è una quantità d'equilibrio, al lavoro fatto in un processo in cui ci sono forti fluttuazioni, tipicamente irreversibile.

3.1 Esempi sperimentali

Come abbiamo accennato, per osservare le (3.2)-(3.1) dobbiamo studiare sistemi di piccole dimensioni, in cui gli scambi di energia sono dell'ordine di kT (che a temperatura

¹Il processo inverso si ottiene mandando t in $-t$, cioè scambiando l'ordine di tutti i passaggi intermedi

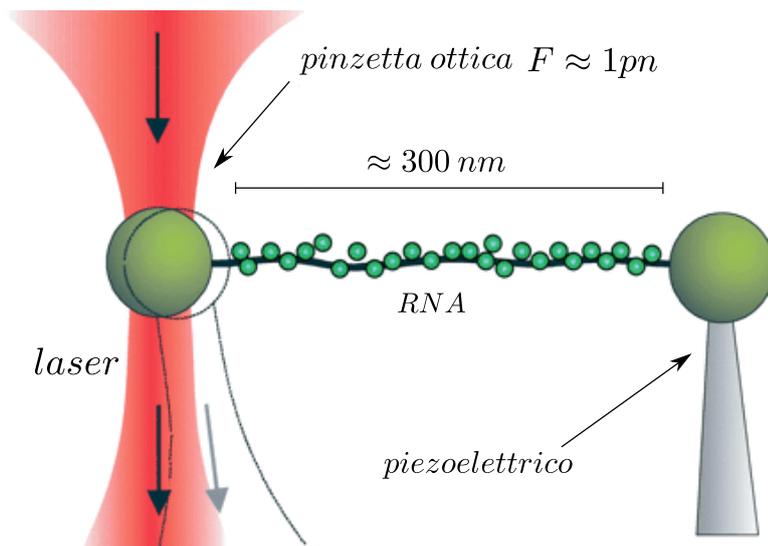


Figura 3.1: Una stringa di RNA, con un'optical tweezer all'estremità sinistra. Questo apparato sperimentale è quello utilizzato in [7].

ambiente vale circa $10^{-20} J$). Sistemi di questa taglia erano sotto osservazione in biochimica già dagli anni '80 [3]; principalmente si tratta di polimeri o di doppie eliche di DNA o RNA. La manipolazione meccanica di queste macromolecole è possibile dall'inizio degli anni '90 [4], usando *optical tweezers* [6], mentre le misurazioni sono effettuate tramite microscopi a forza atomica [5] o differenze di potenziale indotte su materiali piezoelettrici.

Il processo più studiato è quello di ripiegamento (*folding*) dell'RNA e del DNA, durante il quale la macromolecola si contrae riducendo la propria energia elastica. Ad esempio in [7] si misura il lavoro estratto durante il ripiegamento di una stringa di RNA di 300 nm e quello investito nel processo inverso (*defolding*) in cui la molecola viene stirata grazie all'azione di una forza di circa 1 pN . Se ripetiamo l'esperimento molte volte otteniamo le distribuzioni $P(L)$ e $P_{rev}(-L)$, con cui verificare se la relazione (3.2) è soddisfatta. Il setup sperimentale di [7] è rappresentato in figura 3.1.

Un altro sistema degno di menzione è quello descritto in [16], in cui viene costruita una bilancia di torsione microscopica. Il tutto viene immerso in un fluido, che costituisce il bagno termico. La bilancia di torsione è costituita da un filo spesso $50\text{ }\mu\text{m}$ con un piccolo specchio di massa 10^{-2} g posto al suo centro. Si può monitorare la torsione del sistema immettendo fotoni e misurando l'angolo a cui vengono riemessi. Per far agire un momento torcente si fa passare corrente nel filo e sui bordi dello specchio mentre agisce un campo magnetico esterno; questo apparato sperimentale è mostrato in figura 3.2.

Per i sistemi in cui vale la (3.1) si può anche risalire alla differenza di energia libera ΔF tra due stati senza dover compiere delle misure su processi reversibili, cosa che a volte sperimentalmente può essere difficile [16]. Infatti basta compiere un qualunque processo che verifica la (3.1) e misurare la distribuzione $P(L)$, poi fare la stessa cosa

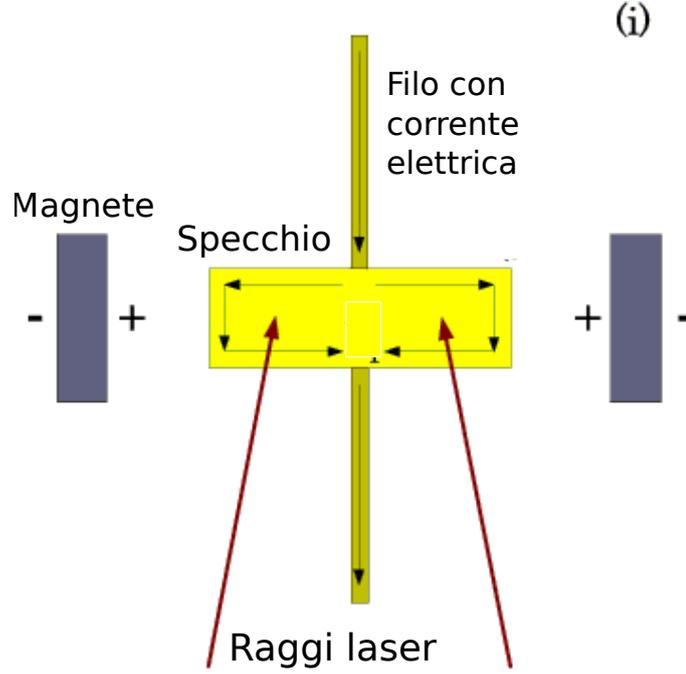


Figura 3.2: Un nanopendolo a torsione, apparato sperimentale di [16].

con il processo inverso e misurare $P_{rev}(-L)$. Il punto dove le curve $P(L)$ e $P_{rev}(-L)$ si intersecano ci permette di calcolare ΔF , come si nota in figura 3.3.

3.2 Limite termodinamico e recupero della termodinamica classica

Abbiamo visto come l'uguaglianza di Jarzynski (3.1) descriva la distribuzione del lavoro estratto in un'ampia famiglia di processi microscopici. Invece nella teoria classica della termodinamica è il secondo principio a mettere in relazione l'energia libera con il lavoro estratto (1). Ci aspettiamo quindi che la (3.1) possa riprodurre la (1) se effettuiamo il limite termodinamico. Per dimostrarlo sfruttiamo alcune proprietà generali delle distribuzioni di probabilità, infatti sappiamo che la funzione $e^{\beta L}$ è la funzione generatrice dei momenti della distribuzione $P(L)$:

$$\left[\left(\frac{1}{\beta} \frac{d}{dx} \right)^n e^{\beta L x} P(L) \right]_{x=1} = M_n \equiv \sum_L P(L) L^n, \quad (3.3)$$

con M_n abbiamo indicato il momento proprio di ordine n .

Inoltre si può dimostrare che il logaritmo della funzione generatrice dei momenti propri è la funzione generatrice dei cumulanti [33]:

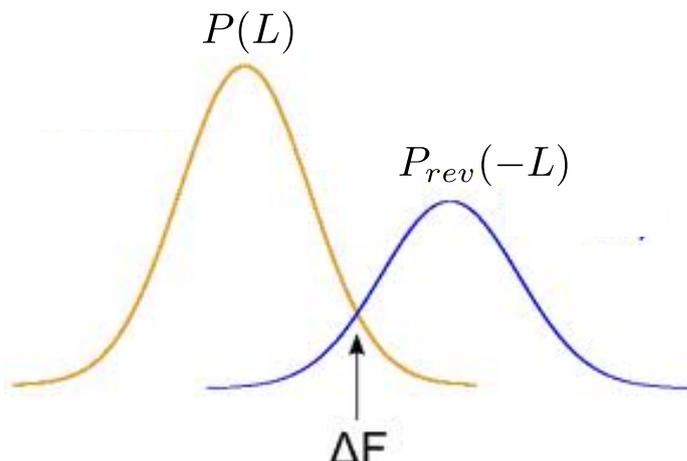


Figura 3.3: In un processo in cui vale la relazione di Crooks (3.2), l'intersezione tra le due distribuzioni $P(L)$ e $P_{rev}(-L)$ ha ascissa ΔF .

$$\left[\left(\frac{1}{\beta} \frac{d}{dx} \right)^n \log \left(\sum_L P(L) e^{\beta L x} \right) \right]_{x=1} = \mu_n \equiv \sum_L P(L) (L - M_1)^n; \quad (3.4)$$

quindi prendiamo il logaritmo della (4.37) e facciamo uno sviluppo in serie di Taylor, usando come coefficienti dello sviuppo i cumulanti:

$$\log \left(\sum_L P(L) e^{\beta L} \right) = \beta \mu - \frac{1}{2} \beta^2 \sigma^2 + \frac{1}{6} \beta^3 \gamma + \dots = \beta \Delta F, \quad (3.5)$$

dove abbiamo indicato con $\langle L \rangle$ il momento primo, con σ^2 il secondo cumulante (ossia la varianza del lavoro) e con γ il terzo cumulante.

A questo punto supponiamo che la variabile casuale L sia ottenuta sommando N processi casuali indipendenti, in ognuno dei quali si può estrarre il lavoro L_i :

$$\sum_{i=1}^N L_i = L.$$

Questa situazione è tipica dei processi macroscopici in cui uno scambio di energia è dovuto a molte interazioni microscopiche; ad esempio il lavoro estratto muovendo un pistone per comprimere o far espandere un gas è la somma delle energie scambiate negli urti tra il pistone e le singole molecole del gas. Nel limite termodinamico il numero N delle variabili casuali L_i è molto grande, ad esempio nel caso del gas perfetto è dell'ordine del numero di urti delle particelle con le pareti.

Quindi per $P(L)$ vale il **teorema del limite centrale**, che ci dice che la distribuzione è Gaussiana e tutti i suoi momenti centrali divengono trascurabili per $N \rightarrow \infty$, ad eccezione della varianza che, se le variabili casuali L_i avevano deviazione standard s ,

vale

$$\sigma^2 = \frac{s^2}{N}. \quad (3.6)$$

Riscriviamo la (3.5):

$$\mu - \frac{1}{2}\beta\sigma^2 = \langle L \rangle - \frac{1}{2}\beta\sigma^2 = \Delta F, \quad (3.7)$$

da cui deriva che

$$\langle L \rangle \leq \Delta F, \quad (3.8)$$

come vuole il secondo principio della termodinamica nella sua formulazione classica. La massima efficienza si raggiunge quando $\sigma^2 \rightarrow 0$: in questi casi nella (3.8) vale l'uguaglianza.

Un modo di ottenere $\sigma^2 = 0$ è rendere N più grande possibile (3.6). Questa condizione si raggiunge tipicamente in trasformazioni *quasistatiche*, ad esempio, considerando ancora il caso del gas perfetto, più lentamente muoviamo il pistone, più cresce N , il numero di urti tra quest'ultimo e le particelle.

3.3 Probabilità di estrazione del lavoro in un processo di Jarzynski

Consideriamo ora un processo di Jarzynski e per comodità notazionale rimpiazziamo la sommatoria (3.1) con un integrale:

$$\int_{W_{min}}^{W_{max}} e^{\beta L} p(L) dL = e^{\beta \Delta F}, \quad (3.9)$$

dove W_{min} e W_{max} sono il minimo e il massimo lavoro estraibile, cioè $p(L \leq W_{min} \vee L \geq W_{max}) = 0$. Supponendo che W_{min} sia minore di zero, esso rappresenta la massima quantità di energia che siamo disposti a *spendere* per realizzare il processo. Quindi ci saranno dei vincoli ben precisi su W_{min} , legati alle risorse energetiche che possiamo investire. W_{max} possiamo invece assumerlo grande a piacere, a priori non c'è nessun vincolo del genere descritto per W_{min} , riscriviamo quindi la (3.9) come somma di due contributi:

$$\int_{W_{min}}^W e^{\beta L} p(L) dL + \int_W^{+\infty} e^{\beta L} p(L) dL = e^{\beta \Delta F}. \quad (3.10)$$

Sostituendo nella (3.10) il valore minimo dell'esponenziale in ogni intervallo si ottiene:

$$e^{\beta W_{min}} (1 - P(L \geq W)) + e^{\beta W} P(L \geq W) \leq e^{\beta \Delta F}, \quad (3.11)$$

dove abbiamo definito $P(L \geq W) = \int_W^{+\infty} p(L)$, che descrive la probabilità di estrarre lavoro L maggiore di una certa soglia W . Svolgendo i calcoli nella precedente equazione scopriamo che:

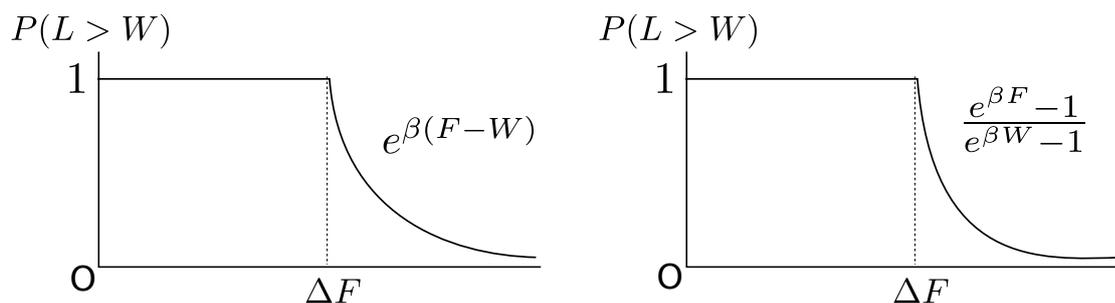


Figura 3.4: Limiti previsti dall'uguaglianza di Jarzynski rispettivamente in processi LNC e LNV.

$$P(L \geq W) \leq \frac{e^{\beta \Delta F} - e^{\beta W_{min}}}{e^{\beta W} - e^{\beta W_{min}}}. \quad (3.12)$$

A questo punto effettuiamo una scelta per W_{min} considerando due casi fisicamente significativi:

1. Poniamo $W_{min} = 0$ e chiamiamo questi processi LNV (*Lavoro negativo vietato*). In queste trasformazioni possiamo investire energia durante gli stati intermedi a patto che ci venga restituita con certezza prima della fine della trasformazione.
2. $W_{min} = -\infty$, questi sono i processi LNC (*Lavoro negativo consentito*). In questo caso possiamo investire tutta l'energia che vogliamo in caso di fallimento.

Nei processi LNC ed LNV la disuguaglianza (3.12) diventa:

$$\text{Processi LNC : } P(L \geq W) \leq e^{\beta(\Delta F - W)}, \quad (3.13)$$

$$\text{Processi LNV : } P(L \geq W) \leq \frac{e^{\beta \Delta F} - 1}{e^{\beta W} - 1}. \quad (3.14)$$

Le disuguaglianze (3.13) e (3.14) ci danno un estremo superiore per la probabilità di estrarre un lavoro $W \geq \Delta F$ in processi di Jarzynski.

3.4 Discussione

Perché i risultati ottenuti siano in qualche modo significativi, vorremmo che le disuguaglianze trovate fossero le più strette possibile. Chi ci assicura che dalla stessa teoria che abbiamo utilizzato per ricavare la eq. (3.12) non se ne possano ricavare anche di più strette? Un modo per verificare la bontà dei nostri risultati è cercare di saturare la (3.12), descrivendo una trasformazione per cui questa disuguaglianza diventa un'uguaglianza. Lo faremo nel prossimo capitolo e ovviamente ci servirà un modello di trasformazioni di Jarzynski all'interno del quale potremo ricercare la più efficiente.

Per quanto riguarda la (2.28) notiamo che nella sua derivazione era stato inserito il termine L' , che è l'analogo di W_{min} nel caso dei processi di Jarzynski (e nel caso in cui

$W_{min} \leq 0$ rappresenta una risorsa esterna che abbiamo investito e non siamo riusciti a recuperare). La proprietà interessante della (2.28) è che non dipende in nessun modo da L' . Qualunque sia l'ammontare di energia che forniamo dall'esterno il limite previsto per la probabilità non cambia. Inoltre notiamo che il limite per i processi LNC (3.13) è uguale al (2.28), e nel caso LNC abbiamo una classe più limitata di processi (quella di Jarzynski), ma una risorsa infinitamente grande in energia. Quindi, a patto di mostrare che esiste un processo che satura la (3.12), questo saturerà anche la (2.28). Un accenno a questa questione è contenuto in [34].

Capitolo 4

Termodinamica discreta

Nel capitolo 3 abbiamo ottenuto dei vincoli sulla probabilità di estrazione del lavoro nel caso dei processi di Jarzynski, dobbiamo ancora rispondere a due domande:

1. Le disuguaglianze (3.13) e (3.14) possono essere saturate?
2. Come sono fatti i processi che saturano le disuguaglianze (3.13) e (3.14)?

Li troveremo nell'ambito di un modello di termodinamica discreta che descrive i processi di Jarzynski.

4.1 Introduzione al modello

In questa sezione seguiremo l'articolo [19], esponendone tutti gli aspetti che ci saranno utili successivamente. Il modello [19] serve a descrivere gli scambi di energia di una specifica classe di trasformazioni, quelle la cui evoluzione temporale è esprimibile come successione di trasformazioni elementari discrete del tipo DUT (Discrete Unitary Transformation) e DTT (Discrete Thermalizing Transformation). Nel prossimo paragrafo diamo le definizioni fondamentali, mentre nel (4.1.5) passiamo a studiare le trasformazioni composte. Nel paragrafo (4.1.6) mostriamo che effettivamente le trasformazioni descritte dal modello verificano la (3.1).

4.1.1 Discrete unitary transformations (DUT)

Queste trasformazioni mappano una configurazione iniziale (ρ_i, H_i) di stato ρ_i e Hamiltoniana H_i in una configurazione finale (ρ_f, H_f) con la condizione che:

$$\rho_f = V \rho_i V^\dagger,$$

per qualche unitaria V . La definizione di DUT è ispirata dalle trasformazioni unitarie continue, come le (1.6). In tal caso il sistema è isolato termicamente ed evolve sotto l'azione di una forza esterna i cui effetti sono descritti dalla variazione dell'Hamiltoniana nel tempo, mentre V è data alla (1.7), dove $H(t)$ è una Hamiltoniana time dipendente

che interpola tra H_i e H_f . Dato che l'energia media di un sistema la cui configurazione è (ρ, H) può essere espressa nella forma:

$$\mathcal{E} = Tr(H\rho), \quad (4.1)$$

l'energia media scambiata dal sistema in una DUT è:

$$\Delta\mathcal{E} = Tr(V\rho_i V^\dagger H_f) - Tr(\rho_i H_i) = Tr[\rho_i(V^\dagger H_f V - H_i)]. \quad (4.2)$$

Possiamo facilmente dimostrare due proprietà: Concatenando due DUT con unitarie associate V_1 e V_2 se ne ottiene una terza, in cui $V_3 = V_2 V_1$. Inoltre le DUT sono operazioni invertibili: l'operatore unitario associato all'inversa di una DUT è V^{-1} .

Infine definiamo un tipo particolare di DUT di cui faremo largo utilizzo nei paragrafi successivi, il **Discrete Unitary Quench (DUQ)**. In un DUQ vale la condizione $[\rho_i, V] = 0$, quindi lo stato finale è uguale a quello iniziale, cioè $\rho_i = \rho_f$.

4.1.2 Discrete thermalizing transformations (DTTs)

Le DTT sono definite come quelle trasformazioni in cui una configurazione (ρ_i, H) evolve in uno stato di Gibbs termico a una temperatura inversa β , mentre l'Hamiltoniana H resta invariata.

$$(\rho_i, H) \xrightarrow{DTT} (\rho_f = \rho_\beta(H), H), \quad (4.3)$$

questa trasformazione non è altro che la termalizzazione completa già definita in (1.11) e fisicamente si realizza facendo interagire debolmente il sistema con un bagno termico. Nel caso delle DTT l'energia media scambiata con l'esterno è:

$$\Delta\mathcal{E} = Tr[H(\rho_\beta(H) - \rho_i)]. \quad (4.4)$$

Dato che l'Hamiltoniana non cambia. Come per le DUT due DTT in successione formano un'unica DTT. In questo caso la seconda DTT non altera lo stato del sistema ¹, che si trova già nella forma termica di Gibbs (1.2). A differenza delle DUT la DTT non sono mai invertibili, poiché l'immagine è composta da un solo stato d'arrivo, non vi è nessuna dipendenza dallo stato di partenza.

4.1.3 Interpretazioni degli scambi energetici come calore e lavoro

Questo modello è stato costruito per studiare la termodinamica di piccoli sistemi quantistici. In un modello di termodinamica ci aspettiamo che sia possibile interpretare gli scambi energetici coinvolti come contributi legati al lavoro o al calore. Seguendo il ragionamento proposto in [19], cominciamo riflettendo sul significato intuitivo dei concetti di calore e lavoro. Il lavoro è una forma di energia che possiamo controllare e utilizzare liberamente, mentre il calore è una forma di energia degradata non utilizzabile (a meno

¹A meno che non variamo la temperatura del bagno termico. In tal caso lo stato termico d'arrivo è diverso, perché dipende da β . Noi supporremo sempre di avere un solo bagno termico a disposizione.

che non si trasformi in lavoro utilizzando una macchina termica). Dato che il modello descrive le trasformazioni che possono essere scritte come composizioni di DUT e DTT basta definire cosa sono il lavoro e il calore in questi processi elementari.

Nelle DUT lo scambio di energia è dovuto soltanto alla variazione dell'Hamiltoniana ed è dato dalla (4.2). La possibilità di controllare dall'esterno l'Hamiltoniana spinge gli autori di [19] a identificare il lavoro medio estratto con l'opposto della variazione dell'energia media nei processi DUT.

$$\langle L \rangle \equiv -\Delta\mathcal{E}_{DUT}. \quad (4.5)$$

Inoltre questa quantità nel caso delle DUQ si può esprimere in una forma ancora più semplice:

$$\langle L \rangle = -\Delta\mathcal{E}_{DUQ} = Tr[\rho_i(H_i - H_f)]. \quad (4.6)$$

Al contrario nei processi DTT l'Hamiltoniana non varia e l'evoluzione è indotta sul sistema da un'interazione col bagno termico: è con quest'ultimo che il sistema scambia tutta l'energia. Per questa ragione associamo il contributo energetico delle DTT al calore assorbito:

$$Q = \Delta\mathcal{E}_{DTT} = Tr(H_i\Delta\rho), \quad (4.7)$$

valida in una DTT dove abbiamo chiamato $\Delta\rho$ la differenza tra lo stato finale e quello iniziale.

Una trasformazione generica in questo modello può essere decomposta in processi elementari DUT e DTT; il lavoro e il calore complessivi saranno la somma dei contributi locali (4.5) e (4.7) sui vari processi elementari:

$$\langle L \rangle_{tot} = -\sum_{DUT} \Delta\mathcal{E}_{DUT}; \quad Q_{tot} = \sum_{DTT} \Delta\mathcal{E}_{DTT}. \quad (4.8)$$

In questo contesto la variazione di energia media è esprimibile come somma delle variazioni di energia nei processi elementari:

$$\Delta\mathcal{E} = \sum_{DTT} \Delta\mathcal{E}_{DTT} + \sum_{DUT} \Delta\mathcal{E}_{DUT}. \quad (4.9)$$

Usando la (4.8) la precedente equazione si può scrivere anche come

$$\Delta\mathcal{E}_{tot} = -\langle L \rangle_{tot} + Q_{tot}, \quad (4.10)$$

che è l'analogo del *primo principio della termodinamica* in questo modello.

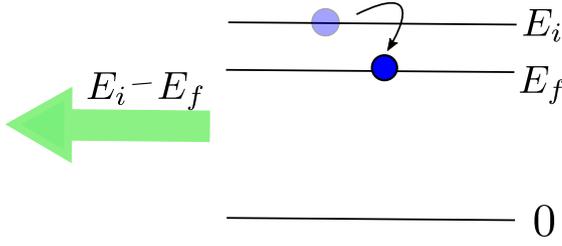


Figura 4.1: Estrazione di energia in una DUQ.

4.1.4 Distribuzione del lavoro estratto in una DUQ

Abbiamo calcolato il lavoro estratto **in media** sul sistema in una trasformazione DUQ e il risultato è l'equazione (4.6); vogliamo ora descrivere l'intera distribuzione di probabilità del lavoro estratto.

Per esempio consideriamo un sistema con due livelli, il fondamentale $|0\rangle\langle 0|$ a energia 0 e l'eccitato $|1\rangle\langle 1|$ a energia E . Per definizione di energia vale la relazione

$$\langle 0|H|0\rangle = 0; \quad \langle 1|H|1\rangle = E. \quad (4.11)$$

Variare l'Hamiltoniana nel caso del sistema a due livelli significa cambiare l'energia dell'eccitato² quindi il lavoro medio fatto in una DUQ è:

$$\text{Tr}(\Delta H \rho) = \langle 0|\Delta H \rho|0\rangle + \langle 1|\Delta H \rho|1\rangle = \langle 1|\rho|1\rangle(E_f - E_i). \quad (4.12)$$

La (4.12) permette di calcolare la media del lavoro estratto su un numero molto grande di processi di estrazione, ma che succede in un singolo processo?

Supponiamo che appena prima di compiere la DUQ il qubit sia nello stato ρ , la probabilità di trovare il sistema nell'eccitato quando estraiamo energia è

$$p = \langle 1|\rho|1\rangle.$$

Quindi con probabilità p estraiamo un'energia $E_i - E_f$, con probabilità $1 - p$ non succede nulla (il sistema è nel fondamentale, che rimane invariato e non si realizza lo scambio di energia). L'estrazione del lavoro in una DUQ è riassunta nella figura 4.1. Il risultato è che a ogni DUQ è associata la seguente distribuzione di probabilità del lavoro estratto:

$$P(L) = \delta(L - E_i + E_f)p + \delta(L)(1 - p). \quad (4.13)$$

Con $P(L)$ abbiamo indicato la probabilità di estrarre un lavoro L e δ è la delta di Dirac. Nel prossimo paragrafo vedremo come si ottiene la distribuzione del lavoro in una generica trasformazione composta da DUQ e DTT.

Dal punto di vista dell'estrazione del lavoro le DUQ sono equivalenti alle DUT, in cui lo stato eccitato e il fondamentale ruotano secondo l'unitaria V . Non ci interessa

²Tutti i risultati dipendono soltanto dalla differenza di energia tra i livelli. Possiamo allora fissare a 0 l'energia del fondamentale.

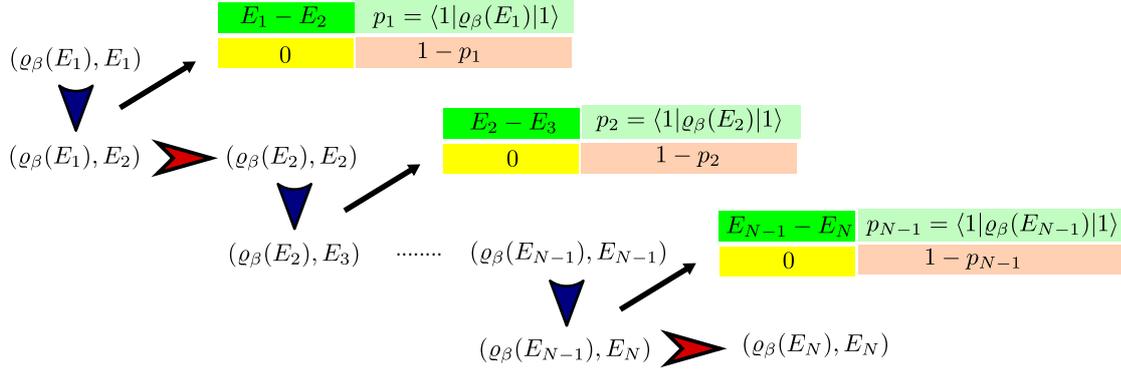


Figura 4.2: Una successione di trasformazioni DUQ+DTT nello spazio delle configurazioni (ρ, E) . Abbiamo rappresentato le DUQ con delle frecce blu e le DTT con delle frecce rosse. Per completezza abbiamo inserito in un riquadro accanto a ogni step le informazioni sui lavori estraibili, con le rispettive probabilità ricavate dalla (4.16).

descrivere questa rotazione (che non ha conseguenze sugli scambi di energia) quindi d'ora in avanti consideriamo solo trasformazioni DUQ piuttosto che DUT.

4.1.5 Distribuzione del lavoro estratto in un processo DUQ+DTT per un sistema a due livelli

In questo paragrafo descriviamo la distribuzione del lavoro in una trasformazione ottenuta componendo molte DUQ e DTT. Dato che due DUQ (o DTT) consecutive sono una singola DUQ (o DTT), come visto nei paragrafi (4.1.1) e (4.1.2), possiamo immaginare, senza perdita di generalità, che ogni DUQ sia seguita da una DTT (e viceversa). Quindi l'intero processo sarà composto da una successione di coppie DUQ+DTT, che chiameremo *step*.

Introducendo una nuova notazione chiamiamo $\varrho_\beta(E)$ lo stato termico con energia dell'eccitato uguale a E ; nell' n -esimo step del processo l'energia dell'eccitato passa dal valore E_n al valore E_{n+1} , mentre lo stato varia da $\varrho_\beta(E_n)$ a $\varrho_\beta(E_{n+1})$. La distribuzione del lavoro estratto in questo singolo step³ si può trovare usando l'eq. (4.13):

$$P(L_n) = \delta(L_n - E_n + E_{n+1})p_n + \delta(L_n)(1 - p_n), \quad (4.14)$$

Dove p_n è la probabilità dell'eccitato all'inizio dello step n -esimo, che vale

$$p_n = \langle 1 | \varrho_\beta(E_n) | 1 \rangle = \frac{e^{-\beta E_n}}{1 + e^{-\beta E_n}}. \quad (4.15)$$

In figura 4.2 abbiamo rappresentato graficamente le considerazioni fatte finora. Sostituiamo risultato (4.15) nella (4.14) e si ricava:

³In un singolo step solo la DUQ contribuisce all'estrazione del lavoro, che è nullo nella DTT.

$$P(L_n) = \frac{e^{-\beta E_n}}{1 + e^{-\beta E_n}} \delta(E_n - E_{n+1}) + \frac{1}{1 + e^{-\beta E_n}} \delta(0). \quad (4.16)$$

Calcoliamo la distribuzione del lavoro totale $L = \sum_{n=1}^N L_n$, a tal fine conviene introdurre $\mathcal{V}(L)$, l'insieme dei vettori (L_1, L_2, \dots, L_n) tali che $\sum_{n=1}^N L_n = L$, ottenendo:

$$P(L) = \sum_{(L_1, \dots, L_n) \in \mathcal{V}(L)} \prod_{n=1}^N P(L_n). \quad (4.17)$$

Nella (4.17) le $P(L_n)$ sono date dalla (4.16) che è una formula piuttosto estesa. Per semplificarla introduciamo il cambio di variabile

$$a_n = \frac{L_n}{(E_n - E_{n+1})}, \quad (4.18)$$

con questa definizione la distribuzione di probabilità di a_n sarà:

$$P(a_n) = \frac{e^{-\beta E_n}}{1 + e^{-\beta E_n}} \delta(a_n - 1) + \frac{1}{1 + e^{-\beta E_n}} \delta(a_n) = \frac{e^{-\beta E_n a_n}}{1 + e^{-\beta E_n}}, \quad (4.19)$$

quindi a_n è una variabile casuale che assume valore 1 se nello step n-esimo è stato estratto lavoro, altrimenti assume il valore 0. Utilizzando le a_n la (4.17) diventa:

$$P(L) = \sum_{(L_1, \dots, L_n) \in \mathcal{V}(L)} \prod_{n=1}^N P(a_n) = \sum_{(L_1, \dots, L_n) \in \mathcal{V}(L)} \prod_{n=1}^N \frac{e^{-\beta E_n a_n}}{1 + e^{-\beta E_n}}, \quad (4.20)$$

dove gli L_n possono essere espressi in funzione degli a_n usando la (4.18). Per finire notiamo che il risultato di un processo di estrazione del lavoro sarà completamente descritto dal vettore $\vec{a} = (a_1, a_2, \dots, a_N)$, che chiameremo *configurazione* del processo. Usando la (4.19) si trova la probabilità associata a una certa configurazione:

$$P(\vec{a}) = \prod_{n=0}^{N-1} \frac{e^{-\beta E_n a_n}}{1 + e^{-\beta E_n}}; \quad (4.21)$$

e il lavoro estratto nella medesima:

$$L(\vec{a}) = \sum_{n=0}^{N-1} a_n (E_n - E_{n+1}). \quad (4.22)$$

4.1.6 Dimostrazione del teorema di Fluttuazione di Crooks

Proveremo che per i processi DUQ+DTT vale il teorema [32] di fluttuazione di Crooks (3.2), del quale l'uguaglianza di Jarzynski (3.1) è una conseguenza. Prima di tutto dobbiamo definire cos'è l'*inverso* di un processo DUQ+DTT e calcolarne la distribuzione di probabilità del lavoro $P_{rev}(-L)$, a tal proposito ci sarà utile caratterizzare i processi usando dei *vettori di energie*. Un processo DUQ+DTT può essere caratterizzato

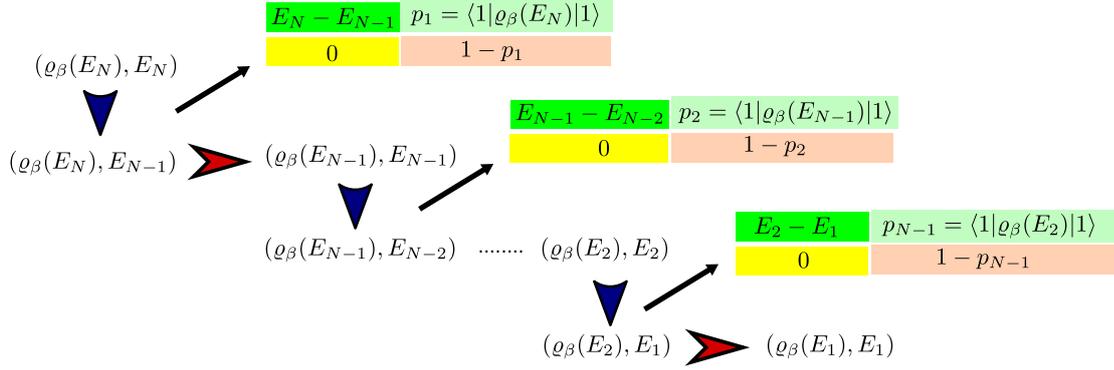


Figura 4.3: La rappresentazione dell'inverso del processo descritto in figura 4.2. Possiamo passare da una figura all'altra effettuando la sostituzione $E_n \rightarrow G_n = E_{N-n+1}$ che per definizione è quella che permette di ottenere l'inversa di una trasformazione data.

completamente dalle energie dell'eccitato dei suoi stati intermedi, questa informazione è sufficiente a descrivere anche le matrici densità, che sono legate alle energie dalla relazione (1.2). Quindi associamo a un processo DUQ+DTT il vettore di energie dei suoi stati intermedi:

$$\vec{E} = (E_1, E_2, \dots, E_{N-1}, E_N). \quad (4.23)$$

Questa caratterizzazione ci permette di definirne in modo semplice l'*inverso*:

Inverso di un processo DUQ+DTT. *Supponiamo che il processo diretto sia descritto dal vettore $\vec{E} = (E_1, E_2, \dots, E_N)$, allora il suo inverso è descritto da*

$$\vec{G} = (G_1, G_2, \dots, G_N) = (E_N, E_{N-1}, \dots, E_1). \quad (4.24)$$

Quindi \vec{G} ha le stesse componenti di \vec{E} , ma è ordinato in senso opposto; in figura 4.3 rappresentiamo l'inverso del processo mostrato in figura 4.2, facendo uso della definizione appena introdotta. Per dimostrare la (3.2) sfrutteremo un concetto definito nel paragrafo precedente, quello di *configurazione*, associando a ogni configurazione \vec{b} del processo diretto la configurazione \vec{c} del processo inverso tale che $c_n = b_{N-n+1}$. Questa scelta fa sì che \vec{c} goda di due proprietà cruciali:

1. Se il lavoro estratto nella configurazione \vec{b} del processo diretto è $L(\vec{b})$, il lavoro estratto nella configurazione \vec{c} dell'inverso è $-L(\vec{b})$. Infatti, usando la (4.22), si ottiene:

$$L(\vec{c}) = \sum_{n=1}^{N-1} c_n (G_n - G_{n+1}) = \sum_{n=1}^{N-1} b_{N-n} (E_{N-n+1} - E_{N-n}) = \sum_{n=0}^{N-1} b_n (E_{m+1} - E_m) = -L(\vec{b}) \quad (4.25)$$

2. La probabilità $P_{rev}(\vec{c})$ associata alla configurazione \vec{c} , calcolata con la (4.21), vale

$$P_{rev}(\vec{c}) = \prod_{n=1}^{N-1} \frac{e^{-\beta G_i c_i}}{(1 + e^{-\beta G_i})} = \prod_{i=1}^{N-1} \frac{e^{-\beta E_{N-n+1} b_{N-n}}}{(1 + e^{-\beta E_{N-n+1}})} = \prod_{i=1}^{N-1} \frac{e^{-\beta E_{m+1} b_m}}{(1 + e^{-\beta E_{m+1}})}. \quad (4.26)$$

Usando sempre la (4.21) per calcolare $P(\vec{b})$ si ha

$$P(\vec{b}) = \prod_{m=1}^{N-1} \frac{e^{-\beta E_m b_m}}{1 + e^{-\beta E_m}}, \quad (4.27)$$

e il rapporto tra $P(\vec{b})$ e $P_{rev}(\vec{c})$ calcolato usando le equazioni (4.26) e (4.27) è

$$\frac{P(\vec{b})}{P_{rev}(\vec{c})} = \prod_{m=1}^{N-1} e^{-\beta(E_m - E_{m+1})b_m} \frac{1 + e^{-\beta E_N}}{1 + e^{-\beta E_1}}. \quad (4.28)$$

L'equazione precedente può essere riscritta ricordando la definizione di energia libera (1.4) e la formula (4.26) per $L(\vec{b})$:

$$\frac{P(\vec{b})}{P_{rev}(\vec{c})} = e^{-\beta \sum_{m=1}^{N-1} (E_m - E_{m+1})b_m} \frac{1 + e^{-\beta E_N}}{1 + e^{-\beta E_1}} = e^{-\beta L(\vec{b})} e^{\Delta F}, \quad (4.29)$$

dove ΔF è la differenza di energia tra lo stato iniziale e quello finale. Per concludere la dimostrazione ci basta notare che, fissato un certo ammontare di lavoro L , ogni configurazione del diretto \vec{b} tale che $L(\vec{b}) = L$ può essere associata in modo biunivoco a una configurazione dell'inverso \vec{c} tale che $L(\vec{c}) = -L$ e tale che l'equazione (4.29) sia valida. Quindi, effettuando una somma sulle configurazioni, si dimostra che

$$\frac{P(L)}{P_{rev}(-L)} = e^{\beta(\Delta F - L)},$$

che è esattamente la (3.2). L'uguaglianza di Jarzynski può essere ottenuta facilmente da un'integrazione della (4.1.6).

4.2 Trasformazioni continue

Adesso che abbiamo descritto le proprietà generali dei processi DUQ+DTT e abbiamo ricavato in forma implicita la distribuzione del lavoro (4.17), cominciamo a studiare una particolare famiglia di processi, quelli continui, che saranno necessari nella costruzione delle trasformazioni che saturano le disuguaglianze (3.13) e (3.14), come vedremo nella sezione (4.3). Un processo si dice *continuo* se:

$$|E_{i+1} - E_i| \beta \ll 1. \quad (4.30)$$

In questa classe di trasformazioni la (4.17) si ridurrà a una delta di Dirac, per dimostrarlo useremo questa strategia:

1. Troveremo la media della distribuzione del lavoro estratto, utilizzando la formula (4.6) e sommando i contributi di tutte le DUQ.
2. Ne calcoleremo la varianza, mostrando che si annulla se vale l'eq. (4.30).

Come altre volte in questa trattazione svolgeremo i calcoli per un sistema di dimensione 2, per semplicità, anche se i risultati hanno una valenza generale. Partendo dallo stato termico con Hamiltoniana uguale a H_1 realizziamo una successione di N step che portano il qubit nello stato termico in cui l'Hamiltoniana è H_N . Utilizzando la (4.6) per calcolare il lavoro medio in ogni singolo step, per il lavoro medio totale in N step si ottiene:

$$\langle L \rangle = \sum_{n=1}^N \text{Tr}([H_n - H_{n+1}] \rho_j). \quad (4.31)$$

Sappiamo che ρ_n è lo stato finale della $(n-1)$ -esima DTT è quindi:

$$\rho_n = \rho_\beta(H_n) = \frac{e^{-\beta H_n}}{1 + e^{-\beta H_n}},$$

utilizzando questa relazione nell'equazione (4.31) si ricava:

$$\langle L \rangle = \sum_{n=1}^N \text{Tr} \left([H_n - H_{n+1}] \frac{e^{-\beta H_n}}{1 + e^{-\beta H_n}} \right). \quad (4.32)$$

Consideriamo trasformazioni in cui:

$$[H_j, H_i] = 0 \quad \forall i, j. \quad (4.33)$$

Come mostrato nell'**appendice D**, le trasformazioni che soddisfano questa proprietà raggiungono la maggiore efficienza in termini di lavoro medio estraibile. Caratterizziamo in questo modo le Hamiltoniane degli stati intermedi:

$$\langle 0 | H_n | 0 \rangle = 0 \quad \langle 1 | H_n | 1 \rangle = E_i - n\epsilon, \quad (4.34)$$

cioè decidiamo di compiere step DUQ+DTT in cui l'energia dell'eccitato varia della quantità ϵ in modo uniforme. In realtà i risultati che otterremo d'ora in poi sono validi per tutti i processi continui, come dimostreremo nell'**appendice E**. Utilizzando la (4.34) la (4.32) diventa

$$\langle L \rangle = \epsilon \sum_{n=1}^N \frac{e^{-\beta(E_1 - n\epsilon)}}{1 + e^{-\beta(E_1 - n\epsilon)}}, \quad (4.35)$$

dove $E_i - N\epsilon = E_f$. Questa somma è impossibile da calcolare in forma chiusa ma nel limite in cui $\beta\epsilon \rightarrow 0$ e $N\epsilon \rightarrow E_N - E_1$ diviene un integrale:

$$\langle L \rangle = \int_{E_1}^{E_N} \frac{e^{-\beta x}}{1 + e^{-\beta x}}. \quad (4.36)$$

svolgendolo e rinominando E_i ed E_f rispettivamente le energie dello stato iniziale e finale si ottiene

$$\langle L \rangle = \frac{1}{\beta} \left[\log(1 + e^{-\beta E_f}) - \log(1 + e^{-\beta E_i}) \right] = F(\rho(H_i)) - F(\rho(H_f)). \quad (4.37)$$

Nell'ultima delle uguaglianze dell'eq. (4.37) si è usata la definizione di energia libera (1.4).

Dedichiamoci ora alla varianza della distribuzione del lavoro; quest'ultima è descritta dall'equazione (4.17) ed è la somma di N variabili indipendenti le cui distribuzioni di probabilità sono date dalla (4.16). Dato che le distribuzioni $P(L_n)$ sono Bernoulliane indipendenti di probabilità p_n , la varianza del lavoro complessivo è:

$$Var(L) = \epsilon^2 \sum_{n=1}^N p_n(1 - p_n), \quad (4.38)$$

dove p_n è la probabilità dell'eccitato dopo lo step n -esimo.:

$$p_n = \frac{e^{-\beta(E_i - n\epsilon)}}{1 + e^{-\beta(E_i - n\epsilon)}}.$$

E' facile verificare che $1 - p_n$ è maggiore di $\frac{1}{2}$.

$$\langle 0 | \rho_n | 0 \rangle = 1 - p_n = \frac{1}{1 + e^{-\beta(E_i - n\epsilon)}} > \frac{1}{2}, \quad (4.39)$$

usando questa disuguaglianza nella (4.38) otteniamo:

$$\epsilon^2 \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N p_m \leq Var(L) \leq \epsilon^2 \sum_{m=1}^N p_m$$

e ricordando che:

$$\langle L \rangle = \epsilon \sum_{m=1}^N p_m,$$

si ha:

$$\epsilon \frac{1}{2} \langle L \rangle \leq Var(L) \leq \epsilon \langle L \rangle. \quad (4.40)$$

Quindi la varianza si annulla, essendo limitata da una quantità finita $\langle L \rangle$ moltiplicata per ϵ , che tende a zero. Questo risultato e la (4.37) dimostrano che la distribuzione del lavoro estratto è una delta di Dirac:

$$P(L) = \delta(L + F(\rho_N) - F(\rho_1)). \quad (4.41)$$

4.2.1 Identificazione tra processi continui e processi reversibili

Un risultato che si può ricavare in modo semplice dalla definizione (4.24) è che l'inverso di un processo continuo è continuo, infatti la condizione (4.30) rimane valida, dato che coinvolge solo le differenze tra le energie degli eccitati e non il loro ordinamento. Possiamo quindi usare la (4.37) per calcolare il lavoro estratto, che sarà uguale in valore assoluto ma opposto in segno a quello del processo diretto.

Reversibilità dei processi continui. *Sia $L = \Delta F$ il lavoro estratto in un processo continuo che conduce il sistema dallo stato iniziale ρ_i allo stato finale ρ_f . Si può investire la stessa quantità di lavoro L nel processo inverso per tornare con certezza allo stato ρ_i .*

Possiamo dimostrare che, analogamente a quanto accade in termodinamica classica, fissati due stati ρ_i e ρ_f , la trasformazione che li connette estraendo il massimo lavoro medio possibile è quella reversibile [19]. Infatti per un singolo step DUQ+DTT si ha:

$$\langle L \rangle = Tr(\rho_1[H_1 - H_2]),$$

che esprimendo l'Hamiltoniana in funzione dello stato termico associato diventa:

$$H_1 = -\frac{1}{\beta}(\log \rho_1 + \log(Z_1));$$

un'equazione analoga vale per H_2 e ρ_2 . Quindi:

$$\langle L \rangle = \frac{1}{\beta} Tr \left(\rho_1 [\log(\rho_2) - \log(\rho_1)] + \log \left(\frac{Z_2}{Z_1} \right) \rho_1 \right);$$

svolgendo la traccia e usando $Tr(\rho_1) = 1$ otteniamo:

$$\langle L \rangle = \frac{1}{\beta} Tr(\rho_1 [\log(\rho_2) - \log(\rho_1)]) + \frac{1}{\beta} \log \left(\frac{Z_2}{Z_1} \right). \quad (4.42)$$

Riconosciamo a questo punto l'entropia di Von Neumann relativa ⁴ tra gli stati iniziale e finale:

$$S(\rho_1 || \rho_2) \equiv \rho_1 (\log \rho_1 - \log \rho_2)$$

che è sempre una quantità positiva, usando questa proprietà nella (4.42) si ha:

$$\langle L \rangle_{12} \leq \frac{1}{\beta} \log \left(\frac{Z_2}{Z_1} \right) = \Delta F_{12}. \quad (4.43)$$

Che mostra la tesi per un singolo step DUQ+DTT. Dato che all'interno del nostro modello ogni processo può essere decomposto in una successione di step è facile mostrare che

$$\langle L \rangle_{tot} \leq \Delta F_{tot}. \quad (4.44)$$

⁴E' una funzione molto importante in termodinamica e in teoria dell'entanglement. Per ulteriori proprietà si può consultare [35].

sommando una ad una le disuguaglianze valide i processi a singolo step. Dal punto di vista fisico per realizzare un processo reversibile serve un tempo infinito, nell'**Appendice C** vedremo come si possono introdurre nel modello le limitazioni dovute alla durata finita della trasformazione.

Nella prossima sezione affrontiamo l'argomento più importante del capitolo: esistono dei processi DUQ+DTT che saturano (3.13) e (3.14)? E in caso di risposta affermativa come sono fatti? Per arrivare alla soluzione di questi quesiti dovremo utilizzare alcune delle proprietà delle trasformazioni continue viste in questa sezione.

4.3 Processi che saturano il limite di Jarzynski

Vogliamo costruire dei processi in cui la distribuzione del lavoro estratto (4.20) saturi le disuguaglianze (3.13) e (3.14), relative rispettivamente ai processi LNC (scenario senza vincoli sul lavoro investito) e LNV (scenario in cui non si può investire lavoro in caso di fallimento), come discusso nel capitolo 3.

Un processo LNC ottimale dovrà essere tale che:

$$P(L \geq W) = e^{\beta(\Delta F - W)}, \quad (4.45)$$

mentre in un LNV ottimale la distribuzione del lavoro dovrà soddisfare:

$$P(L \geq W) = \frac{e^{\beta\Delta F} - 1}{e^{\beta W} - 1}. \quad (4.46)$$

Chiaramente entrambe le equazioni sopra sono interessanti nel caso in cui $W \geq \Delta F$ altrimenti abbiamo già trovato nel paragrafo (4.2) che con una trasformazione reversibile possiamo estrarre un'energia pari o inferiore a ΔF con certezza.

4.3.1 Trasformazione LNC che satura il limite di Jarzynski

Utilizzando la notazione introdotta nel paragrafo (4.1.5) chiamiamo $\varrho_\beta(E)$ lo stato termico con energia dell'eccitato uguale a E ; inoltre diamo la seguente definizione:

$$\Delta F(E_1, E_2) = F(\varrho_\beta(E_1)) - F(\varrho_\beta(E_2)) = -\log(1 + e^{-\beta E_1}) + \log(1 + e^{-\beta E_2}). \quad (4.47)$$

Il sistema si trova inizialmente nello stato termico $\varrho_\beta(E_i)$, dobbiamo realizzare un processo che lo conduca in $\varrho_\beta(E_f)$ la cui distribuzione del lavoro estratto verifichi (4.45). Costruiamolo passo dopo passo:

1. Prima di tutto effettuiamo una trasformazione reversibile che porti $\varrho_\beta(E_i)$ in uno stato intermedio $\varrho_\beta(E_M)$. In questo tratto iniziale l'energia estratta, calcolata utilizzando la (4.37), è $\Delta F(E_i, E_M)$.
2. Eseguiamo un singolo step DUQ+DTT che conduca il sistema in uno stato puro (uno stato termico con energia dell'eccitato molto alta, cioè $\varrho_\beta(Q)$ con $Q \rightarrow \infty$).

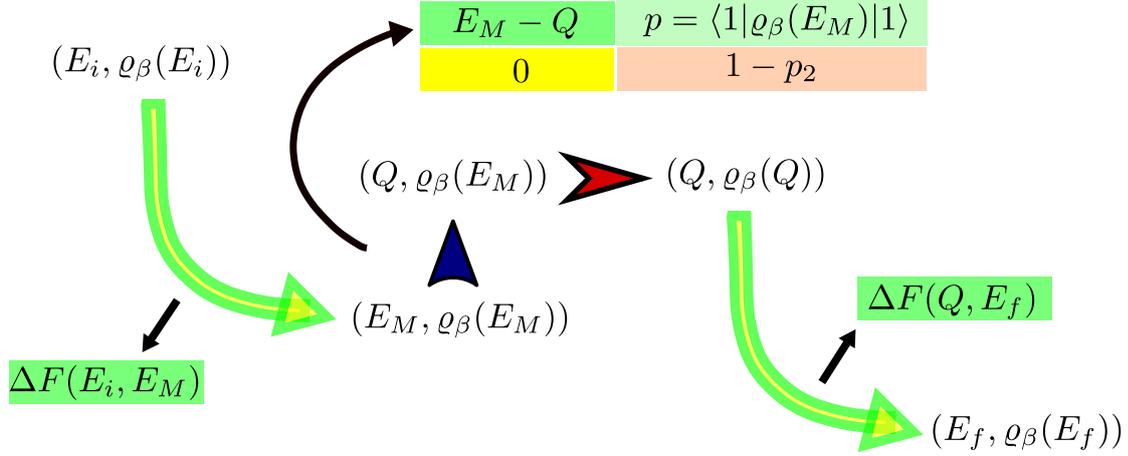


Figura 4.4: Un processo che permette di soddisfare l'uguaglianza (4.45). Abbiamo indicato con una freccia verde-gialla le trasformazioni reversibili, con una freccia rossa la DTT, con una freccia blu la DUQ. Le frecce nere associano graficamente ogni sottoprocesso con il lavoro in esso estratto, nelle trasformazioni reversibili è una quantità fissata mentre durante lo step DUQ+DTT è una distribuzione che può assumere due valori.

La distribuzione del lavoro in questo step si può riacavare dalla (4.16) sostituendo E_n con E_M ed E_{n+1} con Q ; quindi la probabilità di estrarre un lavoro $E_m - Q$ è

$$p = \frac{e^{-\beta E_m}}{1 + e^{-\beta E_m}}. \quad (4.48)$$

3. Per finire si compie una trasformazione reversibile dallo stato $\varrho_\beta(Q)$ a $\varrho_\beta(E_f)$, estraendo un lavoro $\Delta F(Q, E_f)$.

La trasformazione completa è rappresentata in figura 4.4.

Nei due tratti continui si estrae il lavoro

$$W = \Delta F(Q, E_f) + \Delta F(E_i, E_M) = \Delta F(E_i, E_f) + \Delta F(Q, E_M) \quad (4.49)$$

al quale dobbiamo sommare il contributo dello step intermedio. Quest'ultimo da un contributo negativo $E_M - Q$ al lavoro estratto con una probabilità p data dalla (4.48), quindi il lavoro totale sarà maggiore quando nello step l'energia scambiata è nulla; la probabilità che questo avvenga è

$$1 - p = \frac{1}{1 + e^{-\beta E_M}}. \quad (4.50)$$

Considerato che con una probabilità $1 - p$ alla fine del processo il lavoro complessivo estratto è W , per definizione si avrà $1 - p = P(L = W)$. A questo punto dobbiamo solo esprimere la (4.50) in funzione di W e della differenza di energia libera $\Delta F(E_i, E_f)$ tra

lo stato iniziale e lo stato finale, dalla (4.49) si ottiene ⁵:

$$W = \Delta F(E_i, E_f) + \log(1 + e^{-\beta E_M}), \quad (4.51)$$

che possiamo moltiplicare per β ed esponenziare ricavando

$$e^{\beta W} = e^{\Delta F(E_i, E_f)}(1 + e^{-\beta E_M}) = e^{\Delta F(E_i, E_f)}(1 - p)^{-1}. \quad (4.52)$$

Ricordando che $1 - p = P(L = W)$, si conclude che

$$P(L = W) = e^{\beta(\Delta F(E_f, E_i) - W)}, \quad (4.53)$$

verificando quindi l'uguaglianza (4.45). Notiamo che, in caso di fallimento (cioè quando nello step intermedio viene scambiata l'energia $E_M - Q$), viene dissipata una quantità infinita di lavoro. Questa è la differenza fondamentale tra il caso appena affrontato e quello che esamineremo nel prossimo paragrafo, in cui, per definizione, non è permesso che un eventuale investimento di energia dall'esterno non venga recuperato entro la fine del processo.

4.3.2 Trasformazione LNV che satura il limite di Jarzynski

La trasformazione ottimale nel caso LNV è molto simile a quella appena descritta, essendo costituita da due trasformazioni reversibili separate da uno step intermedio. Questo step, a differenza di quanto accade nello scenario LNC, non può portare in uno stato $\varrho_\beta(Q)$ con energia Q arbitrariamente alta, se così fosse il lavoro estratto scenderebbe sotto 0 in caso di fallimento del processo (come discusso alla fine del paragrafo precedente). D'altra parte è chiaro che, più Q è grande, più aumenta il lavoro estratto nella seconda trasformazione reversibile, e quindi l'energia estratta in caso di successo. Seguendo questi ragionamenti non ci resta che scegliere:

$$Q = E_M + \Delta F(E_i, E_M) + \Delta F(Q, E_f) = E_M + \Delta F(E_i, E_f) + \Delta F(Q, E_M). \quad (4.54)$$

Questo è il valore di Q più grande possibile che garantisca anche la non negatività del lavoro estratto in caso di fallimento. Infatti il lavoro totale è dato dal contributo dei due sottoprocessi continui (4.49) e dall'energia estratta nello step, che può essere 0 o $E_M - Q$, ma quest'ultima quantità secondo la (4.54) è esattamente l'opposto della (4.49). Nel complesso quindi il lavoro estratto è nullo in caso di fallimento, altrimenti è

$$W = \Delta F(E_i, E_f) + \Delta F(Q, E_M) = Q - E_M \quad (4.55)$$

e la probabilità di successo si può comunque ricavare dalla (4.50), dato che lo step intermedio ha come stato iniziale $\varrho_\beta(E_M)$, quindi

$$P(L = W) = 1 - p = \frac{1}{1 + e^{-\beta E_M}}. \quad (4.56)$$

⁵Ricordando che $Q \rightarrow \infty$.

Ora è sufficiente esprimere $P(L = W)$ in funzione di W per ritrovare la forma prevista dalla (4.46). Moltiplichiamo per β ed esponenziamo l'equazione (4.55):

$$\begin{aligned} e^{\beta W} &= e^{\beta \Delta F(E_i, E_f)} e^{\beta \Delta F(Q, E_M)} \\ &= e^{\beta \Delta F(E_i, E_f)} \frac{1 + e^{-\beta E_M}}{1 + e^{-\beta Q}} \\ &= e^{\beta \Delta F(E_i, E_f)} \frac{1 + e^{-\beta E_M}}{1 + e^{-\beta(W + E_M)}}, \end{aligned} \quad (4.57)$$

dove si è usata la definizione (4.47) e il terzo membro della (4.55). Adesso ricaviamo $e^{\beta E_M}$ dalla (4.50) e sostituiamolo all'interno della (4.57):

$$e^{\beta W} = e^{\beta \Delta F(E_i, E_f)} \frac{1}{P(L = W) + e^{-\beta W}(1 - P(L = W))}, \quad (4.58)$$

quindi concludiamo risolvendo per $P(L = W)$:

$$P(L = W) = \frac{e^{\beta \Delta F} - 1}{e^{\beta W} - 1}, \quad (4.59)$$

che verifica l'uguaglianza (4.46).

Abbiamo descritto come sono fatti i processi che raggiungono la massima efficienza nell'estrazione del lavoro nei sistemi quantistici microscopici, questo conclude la nostra discussione principale. Grazie alla facile interpretazione sperimentale del modello di termodinamica discreta [19] i risultati fin qui ottenuti per i processi LNV e LNC possono essere studiati e utilizzati anche in laboratorio, come discuteremo nelle conclusioni. Per quanto riguarda il modello di termodinamica discreta [19], abbiamo mostrato che può essere utilizzato anche per derivare il *principio di Landauer*; questo risultato esula dal presente capitolo in cui ci siamo dedicati ai processi di Jarzynski ed è stato incluso nell'**Appendice B**.

Capitolo 5

Conclusioni

Il secondo principio della termodinamica pone dei limiti sul lavoro estraibile nei processi macroscopici. Abbiamo accennato nell'introduzione a una formulazione del secondo principio nel caso di trasformazioni isoterme, in cui il lavoro estratto è legato alla differenza di energia libera tra lo stato iniziale e quello finale dalla relazione:

$$L \leq \Delta F. \tag{5.1}$$

In questa tesi abbiamo visto che le leggi che regolano gli scambi energetici nei sistemi microscopici permettono di andare oltre a questo vincolo: la distribuzione di probabilità del lavoro estratto si estende anche oltre la soglia ΔF , anche se il suo valor medio $\langle L \rangle$ è comunque inferiore ad essa. Ciò è sufficiente a fare sì che tutti i risultati ottenuti siano consistenti col secondo principio (5.1), infatti, come discusso nel paragrafo (3.2), alla base di ogni scambio di energia su scale macroscopiche ci sono molti contributi legati a processi microscopici. Qualora fossimo interessati a estrarre una grande quantità di energia l'unico modo per farlo sarebbe sommare tutti questi contributi e, come mostrato in (3.2), il teorema del limite centrale fa sì che l'unico momento del lavoro non trascurabile sia la *media*. Quindi lo studio che abbiamo condotto può essere visto come una generalizzazione ai sistemi quantistici microscopici del secondo principio della termodinamica, del quale abbiamo evidenziato la natura probabilistica, e abbiamo visto come la legge macroscopica (5.1) possa essere derivata con un processo di limite in cui l'unico momento rilevante della distribuzione del lavoro è il valor medio $\langle L \rangle$.

Al contrario, nell'ambito microscopico, le fluttuazioni attorno alla media giocano un ruolo fondamentale, questo permette di costruire trasformazioni che eccedono la soglia reversibile, a patto di accettare una probabilità di fallimento del processo non nulla. Abbiamo mostrato che questo fenomeno può avvenire in due famiglie fondamentali di processi microscopici, le operazioni termiche (nel capitolo 2) e i processi di Jarzynski (nel capitolo 3) e in entrambi i casi abbiamo ricavato le probabilità ottimali di estrazione del lavoro, che andiamo a riassumere. La probabilità di estrarre un lavoro L in un'operazione termica è indipendente dall'energia L' che si investe per realizzare il processo, e rispetta la disuguaglianza:

$$P(L) \leq e^{\beta(\Delta F - L)}. \quad (5.2)$$

Invece nei processi di Jarzynski il lavoro L non è indipendente dalle risorse energetiche utilizzate, come descritto nella (3.12), per ottenere un limite superiore abbiamo dovuto specificare l'entità di queste risorse. Abbiamo quindi scelto i due casi fisicamente più interessanti, quello in cui non si può investire alcuna risorsa (3.13):

$$P(L \geq W) \leq \frac{e^{\beta\Delta F} - 1}{e^{\beta W} - 1} \quad (5.3)$$

e quello in cui non ci sono limiti sulla quantità di energia che si può perdere per implementare il processo (3.14):

$$P(L \geq W) \leq e^{\beta(\Delta F - W)}. \quad (5.4)$$

E' interessante notare come la (5.2) e la (5.4) siano molto simili, pur essendo state ottenute in due contesti diversi. Da questa somiglianza potremmo prendere spunto per avviare una discussione sui collegamenti esistenti tra le operazioni termiche e i processi di Jarzynski, questa questione è di interesse attuale e degli accenni sono contenuti in [34], [27]. La mancanza di studi approfonditi al riguardo è dovuta principalmente al fatto che il modello delle operazioni termiche è molto recente, poiché risale al 2014 (si veda [12, 13, 27]).

Un'idea largamente accettata è che le operazioni termiche siano una classe più ampia dei processi di Jarzynski, dato che sono state ricavate dalla dinamica dei sistemi aperti senza imporre alcun vincolo addizionale. Di solito la dinamica è descritta da master equations (1.18) ottenute prendendo come punto di partenza la *markovianità* dell'interazione tra il sistema e il bagno termico, che può essere associata all'ipotesi fisica di *locale invarianza* di quest'ultimo, come illustrato in [24]. Nel caso delle operazioni termiche non facciamo nessuna di queste assunizioni, le uniche ipotesi sono la conservazione dell'energia e la caratterizzazione del bagno termico data in (2.1), quindi questa classe di trasformazioni appare veramente ampia.

Per quanto riguarda i processi di Jarzynski, in alcuni modelli sono stati associati a dei processi di Markov [36], o comunque a evoluzioni temporali più specifiche delle operazioni termiche. In futuro sarà certamente interessante sviluppare ulteriormente la questione, anche basandoci sui risultati ottenuti nei primi capitoli di questa tesi, che danno una caratterizzazione completa del lavoro estraibile a contatto con un bagno termico nelle due famiglie di processi. Ad esempio, grazie alla (5.2) e alla (5.3) sappiamo che, se non accettiamo di fare del lavoro sul sistema in caso di fallimento, le operazioni termiche superano in efficienza i processi di Jarzynski, a ulteriore conferma della loro maggiore generalità.

Nella seconda parte della tesi abbiamo ottenuto un altro importante risultato, la descrizione dei processi di Jarzynski più efficienti (cioè che saturano le (5.3) e (5.4)) all'interno del modello di termodinamica discreta [19]. Prima di tutto abbiamo mostrato che questo modello descrive proprio delle trasformazioni di Jarzynski (si veda il paragrafo (4.1.6)), poi lo abbiamo utilizzato per trovare i processi ottimali che raggiungono

i limiti (5.3) e (5.2). Il pregio del modello di termodinamica discreta [19] è la facile interpretazione che se ne può dare dal punto di vista sperimentale, come accennato nei paragrafi (4.1.1) e (4.1.2); questo fatto è cruciale poiché rende possibile la validazione dei risultati ottenuti in questa tesi in laboratorio, nonché la costruzione di micro dispositivi che raggiungano le efficienze massime previste dalle eq. (5.2) e (5.3).

Prendiamo spunto da quest'osservazione per richiamare le applicazioni tecniche delle trasformazioni descritte con il modello di termodinamica discreta [19]. Potremmo pensare di applicare i processi LNV e LNC all'estrazione di energie di taglia macroscopica (dell'ordine dei Joule) che eccedano la soglia reversibile, ma non riusciremmo a farlo perché servirebbe un grande numero di processi (se l'energia estratta è dell'ordine di kT per raggiungere il Joule ne servono circa 10^{20}) e ricadremmo nell'ambito della formulazione classica del secondo principio della termodinamica (3.2) che afferma l'impossibilità di superare, anche probabilisticamente, la soglia di lavoro ΔF .

L'energia estratta in questo modo può essere invece utilizzata dalle nano macchine termodinamiche, sistemi di taglia molto piccola (di dimensioni molecolari) che operano su oggetti di grandezza paragonabile; questi *nano-motori* rispondono a sollecitazioni [20, 37, 38] fornite dall'esterno come forze, campi elettromagnetici e variazioni di concentrazione di soluto compiendo delle operazioni sulle molecole vicine. A volte l'attivazione può avvenire anche tramite enzimi specifici. In questa tesi abbiamo descritto dal punto di vista teorico come simili macchine possano ottimizzare l'estrazione del lavoro, utilizzando i protocolli descritti nei paragrafi (4.3.2) e (4.3.1), che coinvolgono delle trasformazioni reversibili e dei *quenches* in cui il sistema è isolato dal bagno termico (le DUQ descritte in (4.1.1)). I processi che ne risultano raggiungono sicuramente la massima efficacia in termini di estrazione del lavoro, ma non è detto che siano gli unici a godere di questa proprietà.

Dal punto di vista teorico uno sviluppo possibile di quanto visto finora è la descrizione delle transizioni dei microsistemi quantistici a contatto con due o più bagni termici distinti. Un processo di un microsistema a contatto con due bagni rispettivamente di temperatura T_1 e T_2 (con $T_1 \leq T_2$) è la generalizzazione di un *ciclo di Carnot* al regime microscopico [12] e ci aspettiamo che un simile ciclo possa superare il rendimento $1 - \frac{T_1}{T_2}$ a patto di accettare il fallimento dell'estrazione del lavoro con una certa probabilità non nulla. Alla base di questo ragionamento c'è il fatto che il massimo rendimento di un ciclo di Carnot è vincolato dal secondo principio della termodinamica, ma come abbiamo ampiamente discusso in questa tesi la validità di quest'ultimo deve essere accettata solo in media e non in tutti i singoli processi. Un modo per realizzare questi cicli di Carnot probabilistici è l'utilizzo, al posto delle trasformazioni isoterme reversibili, dei protocolli da noi descritti in (4.3.2) e (4.3.1).

Per finire può essere interessante applicare (5.2), (5.3) e (5.4) alla termodinamica dei sistemi in cui sono presenti delle forti correlazioni tra le parti costitutive, poiché in questi casi la discussione fatta nel capitolo (3.2) sul limite termodinamico non è più valida, cadendo l'ipotesi di indipendenza tra le distribuzioni dei lavori L_i scambiati dalle varie componenti del sistema. In questo caso ci aspettiamo che, oltre al valor medio, anche altri momenti della distribuzione del lavoro possano giocare un ruolo importante, esattamente

come nel caso considerato in questa tesi. Lo studio rigoroso della termodinamica dei sistemi fortemente correlati potrebbe dare contributi significativi alla comprensione di alcuni fenomeni macroscopici, come le transizioni di fase in cui si possono appunto rintracciare correlazioni a lungo raggio tra gli elementi del sistema.

Capitolo 6

Appendice

6.1 Appendice A: Entanglement bipartito e condizioni di maggiorizzazione

La teoria dell'*entanglement bipartito* è uno scenario concettualmente diverso ma formalmente molto simile a quello delle operazioni termiche, nel quale si possono identificare delle funzioni di stato per determinare se certe transizioni sono possibili o meno. Supponiamo che due sistemi A e B (convenzionalmente detti Alice e Bob) condividano un certo stato quantico puro $|\psi\rangle_{AB}$. Ci chiediamo quali stati puri $|\phi\rangle_{AB}$ siano accessibili sotto trasformazioni LOCC (*Operazioni Locali con Comunicazione Classica*) dello stato $|\psi\rangle$. Un'operazione locale è una qualunque mappa CPT che agisce sul sistema A o sul sistema B lasciando l'altro invariato, mentre diciamo che Alice e Bob comunicano in modo classico se le operazioni di uno dei due possono essere condizionate da quelle dell'altro a patto che la creazione di queste correlazioni non preveda lo scambio di qubits e di qualunque altro tipo di informazione quantistica.

C'è una connessione diretta tra questo genere di operazioni e la teoria della *maggiorizzazione* (vedere il paragrafo (2.2.1) per la definizione di maggiorizzazione), data dal seguente risultato, dimostrato in [30]:

Teorema (Nielsen e Vidal). *Uno stato puro bipartito $|\psi\rangle$ può essere trasformato in un altro stato puro $|\phi\rangle$ usando trasformazioni LOCC se e solo se $\lambda_\psi \prec \lambda_\phi$.*

Con λ_ψ abbiamo indicato lo spettro della matrice densità ridotta (1.9) che si ottiene tracciando i gradi di libertà di A o di B nello stato ψ .

Per dimostrare il teorema precedente si segue la strada proposta in [30], legando le evoluzioni LOCC a *combinazioni convesse di unitarie* del tipo

$$\rho_\phi = \sum_j p_j U_j \rho_\psi U_j^\dagger \quad (6.1)$$

e a questo punto si utilizza il teorema seguente:

$$\exists U_j, p_j \text{ tale che } \rho_\phi = \sum_j p_j U_j \rho_\psi U_j^\dagger \Leftrightarrow \lambda_\psi \prec \lambda_{phi}, \quad (6.2)$$

che è la versione quantistica del teorema di Hardy-Littlewood-Polya dimostrato in [31]. Il teorema (6.2) ci permette anche di definire una nuova *misura d'entanglement* \mathcal{W} per stati puri bipartiti tra due sistemi di uguale dimensione d usando gli spettri delle loro matrici densità ridotte:

$$\mathcal{M}(|\psi\rangle_{AB}\langle\psi|) = d - \sum_{i=1}^d (d-i+1)\lambda_i^\dagger \quad (6.3)$$

Per definizione una misura d'entanglement è una funzione dallo spazio di Hilbert del sistema in \mathfrak{R} che verifica quattro proprietà:

1. $\mathcal{W}(\rho_{AB}) = 0$ se e solo se ρ_{AB} è separabile (1.10);
2. E' invariante sotto unitarie locali $V_A \otimes V_B$, cioè:

$$\mathcal{W}(V_A \otimes V_B(\rho_{AB})V_A^\dagger \otimes V_B^\dagger) = \mathcal{W}(\rho_{AB});$$

3. E' decrescente sotto trasformazioni LOCC:

$$\mathcal{W}(\mathcal{M}_{LOCC}(\rho_{AB})) \leq \mathcal{W}(\rho_{AB});$$

4. E' massima negli stati *completamente entanglati*, definiti nel seguente modo:

$$|\psi_{MAX}\rangle = \sum_{k=1}^d \frac{1}{\sqrt{d}} |k\rangle_A \otimes |k\rangle_B.$$

Verificare le proprietà appena enunciate per la (6.3) è semplice, ad eccezione della terza, che può essere dimostrata invocando il teorema (6.2).

6.2 Appendice B: Principio di Landauer e termodinamica discreta

Abbiamo ampiamente discusso quali sono i limiti sul lavoro estraibile usando il modello di termodinamica discreta [19], trovando le trasformazioni che saturano le disuguaglianze (3.13) e (3.14) previste dalla teoria generale (capitolo 3). Come ultima applicazione mostreremo che il modello può essere utilizzato per dimostrare il *principio di Landauer*, la legge fondamentale che connette la teoria dell'informazione alla termodinamica.

6.2.1 Processi di riinizializzazione

Nell'enunciato del principio dato in (1.7) entrano in gioco i *processi di riinizializzazione*. Per definizione questi processi trasformano uno stato misto ρ qualunque in uno stato puro ben preciso $|0\rangle\langle 0|$, ad esempio sia \mathcal{R} la riinizializzazione nel caso di un sistema a due livelli, allora si ha:

$$\mathcal{R}(|0\rangle\langle 0|) = |0\rangle\langle 0|, \quad \mathcal{R}(|1\rangle\langle 1|) = |0\rangle\langle 0|, \quad (6.4)$$

per linearità ogni matrice densità ρ ha come immagine lo stato $|0\rangle\langle 0|$. In generale il processo \mathcal{R} sarà una mappa CPT, come illustrato nella sezione (1.6); di che genere di CPT si tratta? È possibile implementare la (6.4) in un sistema chiuso, senza permettere scambi energetici con un ambiente esterno? Nei sistemi chiusi l'evoluzione è descritta da una matrice unitaria, come illustrato nel paragrafo (1.2), e sappiamo che la *distanza traccia* è invariante sotto trasformazioni unitarie (1.16). Al contrario, nel nostro caso, dati due stati ρ_1 e ρ_2 qualunque, si ha:

$$\mathcal{D}(\mathcal{R}(\rho_1), \mathcal{R}(\rho_2)) = \mathcal{D}(|0\rangle\langle 0|, |0\rangle\langle 0|) = 0. \quad (6.5)$$

Quindi alla fine del processo la distanza traccia è sempre nulla, questo significa che \mathcal{R} non può essere un operatore unitario. Abbiamo già incontrato una CPT che rende nulla la distanza traccia per qualunque coppia di stati iniziali, è la termalizzazione completa (1.11), come accennato nella (1.17). Inoltre, se scegliamo l'Hamiltoniana in modo tale che la differenza di energia dei due livelli sia molto grande

$$\begin{aligned} \langle 1|H|1\rangle &= E_1 \rightarrow \infty \\ \langle 0|H|0\rangle &= 0, \end{aligned} \quad (6.6)$$

lo stato finale è uno stato puro:

$$\frac{e^{-\beta H}}{Z(H)} = \frac{e^{-\beta E_1}}{1 + e^{-\beta E_1}} |1\rangle\langle 1| + \frac{1}{1 + e^{-\beta E_1}} |0\rangle\langle 0| \xrightarrow{E_1 \rightarrow \infty} |0\rangle\langle 0|. \quad (6.7)$$

In questo modo abbiamo costruito un processo di riinizializzazione in cui il lavoro fatto, secondo la (4.6) è

$$Tr(\Delta H \rho) = Tr(E_1 |1\rangle\langle 1| \rho) = E_1 \langle 1|\rho|1\rangle.$$

Purtroppo questa quantità tende a infinito, dato che $E_1 \rightarrow \infty$, quindi è un processo di riinizializzazione evidentemente inefficiente. Nell'ottica del modello [19] e del capitolo 4, la trasformazione appena esaminata non è altro che un singolo step DUQ+DTT; nei prossimi paragrafi vedremo che si può raggiungere l'efficienza prevista dal principio di Landauer utilizzando un processo *continuo* DUQ+DTT, della tipologia descritta in (4.2).

6.2.2 Connessioni tra l'energia libera e l'entropia di Von Neumann

Nella formulazione del principio di Landauer si fa riferimento all'*entropia di Von Neumann* (1.19). In questo paragrafo vedremo che quest'ultima si può connettere con una grandezza termodinamica fondamentale, l'energia libera F definita in (1.2). Si può esprimere formalmente F in termini dell'energia media e dell'entropia di Von Neumann, infatti dall'equazione (4.37) e dalla definizione (1.2) ricaviamo:

$$F(\varrho_\beta(E)) = -\frac{1}{\beta} \log(1 + e^{-\beta E}),$$

moltiplichiamo per una quantità uguale a 1:

$$-\log(1 + e^{-\beta E}) = \log\left(\frac{1}{1 + e^{-\beta E}}\right) \left[\frac{e^{-\beta E}}{1 + e^{-\beta E}} + \frac{1}{1 + e^{-\beta E}} \right]. \quad (6.8)$$

Adesso usiamo la definizione di entropia di Von Neumann dello stato $\varrho_\beta(E)$:

$$\begin{aligned} S(\varrho_\beta(E)) &= -\frac{e^{-\beta E}}{1 + e^{-\beta E}} \log\left(\frac{e^{-\beta E}}{1 + e^{-\beta E}}\right) - \frac{1}{1 + e^{-\beta E}} \log\left(\frac{1}{1 + e^{-\beta E}}\right) \\ &= \beta E \frac{e^{-\beta E}}{1 + e^{-\beta E}} - \log\left(\frac{1}{1 + e^{-\beta E}}\right) \frac{e^{-\beta E}}{1 + e^{-\beta E}} - \log\left(\frac{1}{1 + e^{-\beta E}}\right) \frac{1}{1 + e^{-\beta E}}. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Usando le equazioni (6.8) e (6.9) si ottiene

$$F(\varrho_\beta(E)) = -kTS(\varrho_\beta(E)) + E \frac{e^{-\beta E}}{1 + e^{-\beta E}},$$

dove $kT = \frac{1}{\beta}$. Dato che l'energia media (4.1) dello stato $\varrho_\beta(E)$ è $E \frac{e^{-\beta E}}{1 + e^{-\beta E}}$ l'equazione precedente si può scrivere

$$F(\varrho_\beta(E)) = \mathcal{E}(\varrho_\beta(E)) - kTS(\varrho_\beta(E)). \quad (6.10)$$

Questa formula è una generalizzazione al caso microscopico della ben nota formula che lega l'*energia libera di Helmholtz* all'energia interna e all'*entropia di Boltzmann* nel caso macroscopico.

6.2.3 Processo di riinizializzazione DUQ+DTT

Dato che nel paragrafo precedente abbiamo collegato l'entropia di Von Neumann all'energia libera, che è il lavoro estratto nei processi continui descritti in (4.2), ci aspettiamo ci sia un collegamento tra questi ultimi e la riinizializzazione di un sistema. In effetti possiamo riinizializzare un sistema, ad esempio conducendolo dalla configurazione di partenza $(\rho_1, 0)$ nella stato puro $(|0\rangle\langle 0|, 0)$ componendo due trasformazioni:

1. Una singola DUQ che varia l'Hamiltoniana da 0 a H_m , quest'ultima scelta in modo tale che $\rho_\beta(H_m) = \rho_1$. Usando la (4.6) si ricava che in questa DUQ l'energia media estratta è

$$\langle L_1 \rangle = -\mathcal{E}(\rho_\beta(E_m)). \quad (6.11)$$

2. Un processo continuo che porta $(\rho_\beta(E_m), E_m)$ in $(|0\rangle\langle 0|, 0)$, in cui il lavoro estratto è dato dalla (4.37):

$$\langle L_2 \rangle = F(\rho_\beta(E_m)) - F(|0\rangle\langle 0|) \quad (6.12)$$

che, utilizzando la (6.10), diventa

$$\langle L_2 \rangle = \mathcal{E}(\rho_\beta(E_m)) - TS(\rho_\beta(E_m)) - \mathcal{E}(|0\rangle\langle 0|) + TS(|0\rangle\langle 0|).$$

L'entropia e l'energia media dell'ultimo termine sono nulle, quindi

$$\langle L_2 \rangle = \mathcal{E}(\rho_\beta(E_m)) - TS(\rho_\beta(E_m)). \quad (6.13)$$

Sommando i contributi energetici dei due sottoprocessi si ottiene:

$$\langle L \rangle = \langle L_1 \rangle + \langle L_2 \rangle = -TS(\rho_\beta(E_m)),$$

quindi il processo di riinizializzazione appena descritto è quello che satura il limite previsto dal principio di Landauer (una quantità negativa corrisponde a un lavoro fatto).

6.3 Appendice C: Trasformazioni discrete in un tempo finito

Introduciamo una modifica al modello di termodinamica discreta mostrato nel capitolo 4 per descrivere le limitazioni dovute alla durata finita delle trasformazioni. Seguendo [19] abbiamo assunto come ipotesi fondamentale che ogni trasformazione possa essere decomposta in DUQ e DTT, inoltre abbiamo accennato che queste ultime possono essere realizzate mettendo il sistema a contatto col bagno termico per un tempo sufficientemente lungo. Se il contatto non dura abbastanza la termalizzazione non giunge a termine, per rappresentare questo fatto definiamo un nuovo tipo di trasformazione fondamentale, la *termalizzazione incompleta* ITT in cui:

$$\rho_i \rightarrow \rho_f = \lambda \rho_1 + (1 - \lambda) \frac{e^{-\beta H_i}}{Z(H_i)}, \quad (6.14)$$

dove $\lambda \in [0, 1]$ è detto *parametro di termalizzazione*; per il resto la notazione è analoga a quella usata nei paragrafi (4.1.1) e (4.1.2). Il parametro λ è collegato alla durata τ della trasformazione in un modo che non approfondiremo; facciamo soltanto notare che per $\lambda \rightarrow 0$ la (6.14) si riduce alla (4.3), quindi questo caso corrisponde alla termalizzazione totale, in cui $\tau \rightarrow \infty$. Al contrario possiamo associare $\lambda \rightarrow 1$ al caso con $\tau \rightarrow 0$, in cui il contatto col bagno termico non dura abbastanza da alterare lo stato.

6.3.1 Processo DUQ+ITT a step uniformi

Studiamo un processo caratterizzato da una durata di tempo finita decomponendolo in step formati da DUQ e ITT, riusciremo a calcolare esplicitamente il lavoro estraibile nel caso in cui sia valido il limite del continuo (4.30); ci occuperemo di un sistema a due livelli per semplificare i calcoli, il risultato che otterremo comunque sarà valido anche per dimensioni maggiori.

Siano $\varrho_\beta(E_0)$ ed E_0 rispettivamente lo stato di partenza e l'energia dell'eccitato all'istante iniziale; con $\varrho_\beta(x)$ indichiamo come di consueto lo stato termico con energia del primo eccitato uguale a x . Consideriamo una trasformazione composta da N step uniformi, in ciascuno dei quali l'energia dell'eccitato varia di una costante ϵ . L'energia dell'eccitato alla fine della trasformazione sarà $E_N = E_0 - N\epsilon$, per quanto riguarda lo stato finale ρ_N invece dobbiamo fare più attenzione giacché esso non sarà lo stato termico $\varrho_\beta(E_0 - N\epsilon)$, perché non stiamo utilizzando trasformazioni DTT, ma le ITT descritte in (6.14). Lo stato dopo la prima ITT sarà:

$$\rho_1 = \lambda \varrho_\beta(E_0) + (1 - \lambda) \varrho_\beta(E_0 - \epsilon).$$

Usando la (6.14) nelle trasformazioni intermedie si ottengono le equazioni:

$$\rho_n = \lambda \rho_{n-1} + (1 - \lambda) \varrho_\beta(E_0 - n\epsilon),$$

che composte tutte insieme danno:

$$\rho_n = \lambda^n \varrho_\beta(E_0) + (1 - \lambda) \sum_{m=1}^n \varrho_\beta(E_0 - m\epsilon). \quad (6.15)$$

La probabilità dell'eccitato dello stato ρ_n è:

$$p_n = \lambda^n \frac{e^{-\beta E_0}}{1 + e^{-\beta E_0}} + (1 - \lambda) \sum_{i=m}^n \frac{e^{-\beta(E_0 - m\epsilon)} \lambda^{n-m}}{1 + e^{-\beta(E_0 - m\epsilon)}}; \quad (6.16)$$

usando queste equazioni si può calcolare il lavoro medio totale estraibile

$$\langle L_\lambda \rangle = \epsilon \sum_{n=0}^{N-1} p_n. \quad (6.17)$$

Inseriamo le (6.16) nella (6.17) ricavando

$$\langle L_\lambda \rangle = \epsilon (1 - \lambda) \sum_{n=1}^{N-1} \sum_{m=1}^n \frac{e^{-\beta(E_0 - m\epsilon)}}{1 + e^{-\beta(E_0 - m\epsilon)}} \lambda^{n-m} + \epsilon \sum_{n=0}^{N-1} \frac{e^{-\beta E_0}}{1 + e^{-\beta E_0}}. \quad (6.18)$$

La doppia somma che compare nell'equazione precedente può essere svolta per diagonali, ottenendo

$$\langle L_\lambda \rangle = \epsilon(1-\lambda) \sum_{k=1}^{N-m-1} \sum_{m=0}^{N-2} \frac{e^{-\beta(E_0-k\epsilon)}}{1+e^{-\beta(E_0-k\epsilon)}} \lambda^m + \epsilon \left[\frac{1-\lambda^N}{1-\lambda} \right] \frac{e^{-\beta E_0}}{1+e^{-\beta E_0}}, \quad (6.19)$$

dove si è svolta anche la serie geometrica alla fine del secondo membro della (6.18). A questo punto introduciamo l'ipotesi (4.30) che ci permette di svolgere le somme $\sum_{k=1}^{N-m-1} \frac{e^{-\beta(E_0-k\epsilon)}}{1+e^{-\beta(E_0-k\epsilon)}}$ approssimandole come integrali, in modo analogo a quanto già visto nelle eq. (4.35) e (4.36):

$$\begin{aligned} \epsilon \sum_{k=1}^{N-m-1} \frac{e^{-\beta(E_0-k\epsilon)}}{1+e^{-\beta(E_0-k\epsilon)}} &\simeq \int_{\epsilon}^{E_0-E_N-(m+1)\epsilon} \frac{e^{-\beta(E_0-x)}}{1+e^{-\beta(E_0-x)}} \\ &= \frac{1}{\beta} [\log(1+e^{-\beta(E_N+m\epsilon)}) - \log(1+e^{-\beta E_0})], \end{aligned} \quad (6.20)$$

quindi sostituiamo questo risultato nella (6.18)

$$\langle L_\lambda \rangle = \frac{1}{\beta} (1-\lambda) \sum_{m=0}^{N-2} \lambda^m [\log(1+e^{-\beta(E_N+m\epsilon)}) - \log(1+e^{-\beta E_0})] + \epsilon \left[\frac{1-\lambda^N}{1-\lambda} \right] \frac{e^{-\beta E_0}}{1+e^{-\beta E_0}}. \quad (6.21)$$

Supponendo che λ non tenda a 1 abbiamo $\epsilon \left[\frac{1-\lambda^N}{1-\lambda} \right] \frac{e^{-\beta E_0}}{1+e^{-\beta E_0}} \rightarrow 0$, dato che $\epsilon \rightarrow 0$. Ricordando la definizione di energia libera (1.4) si conclude che

$$\begin{aligned} \langle L_\lambda \rangle &= (1-\lambda) \sum_{m=0}^{N-2} \lambda^m [F(\varrho_\beta(E_0)) - F(\varrho_\beta(E_N+m\epsilon))] \\ &= (1-\lambda^{N-1}) F(\varrho_\beta(E_0)) - (1-\lambda) \sum_{m=0}^{N-2} F(\varrho_\beta(E_N+m\epsilon)) \\ &\simeq F(\varrho_\beta(E_0)) - (1-\lambda) \sum_{m=0}^{N-1} \lambda^m F(\varrho_\beta(E_N+m\epsilon)), \end{aligned} \quad (6.22)$$

dove il primo passaggio è stato svolto calcolando la serie geometrica, mentre nel secondo passaggio è stata utilizzata l'approssimazione $\lambda^N \rightarrow 0$. Quindi il lavoro medio di un processo discreto che avviene in un tempo finito dipende dalla combinazione convessa delle energie libere degli stati intermedi. Dobbiamo notare che in questo caso il lavoro medio estratto non è esprimibile come differenza di funzioni di stato, infatti $\sum_{m=0}^{N-2} \lambda^m F(\varrho_\beta(E_0))$ non è una funzione dei soli stati iniziale e finale, ma dipende dagli stati intermedi della trasformazione.

6.3.2 Confronto con i processi continui DUQ+DTT

Adesso che abbiamo ricavato la (6.22) possiamo confrontarla con il risultato (4.37) ottenuto nel capitolo 4 dove non avevamo imposto nessun vincolo sulla durata temporale della trasformazione. La trasformazione descritta nel paragrafo precedente è composta da step DUQ+ITT e porta l'energia dell'eccitato da E_0 a E_N e lo stato da $\varrho_\beta(E_0)$ a ρ_N . Ricordiamo che $\rho_N \neq \varrho_\beta(E_N)$ bensì è dato dalla (6.15) ponendo $n = N$. Un processo continuo DUQ+DTT con gli stessi estremi (quindi stesse energie e stessi stati all'inizio e alla fine) consta di due sottoprocessi:

1. Dallo stato $\varrho_\beta(E_0)$ raggiungiamo ρ_N utilizzando il processo continuo $(\varrho_\beta(E_0), E_0) \rightarrow (\rho_N, \hat{E})$ dove \hat{E} verifica la condizione $\varrho_\beta(\hat{E}) = \rho_N$.
2. Raggiunto lo stato $\varrho_\beta(\hat{E})$ l'energia dell'eccitato è \hat{E} . L'energia finale deve essere E_N , quindi compiamo una DUQ che le faccia raggiungere questo valore.

Il lavoro medio estratto in questo processo DUQ+DTT è la somma dei contributi dovuti ai due sottoprocessi, che rispettivamente sono:

$$\begin{aligned} \langle L \rangle_1 &= F(\varrho_\beta(E_0)) - F(\varrho_\beta(E)) = F(\varrho_\beta(E_0) - \mathcal{E}(\varrho_\beta(E) + \frac{1}{\beta}S(\varrho_\beta(E))); \\ \langle L \rangle_2 &= (\hat{E} - E_N) \left[\frac{e^{-\beta\hat{E}}}{1 + e^{-\beta\hat{E}}} \right] = \mathcal{E}(\varrho_\beta(\hat{E})) \left(1 - \frac{E_N}{\hat{E}} \right), \end{aligned} \quad (6.23)$$

dove per calcolare il primo contributo abbiamo utilizzato le equazioni (4.37) e (6.10), mentre per il secondo si è usata la (4.6).

Sommando i due contributi si ottiene:

$$\langle L \rangle = F(\varrho_\beta(E_0)) - \frac{E_N}{\hat{E}} \mathcal{E}(\varrho_\beta(\hat{E})) + \frac{1}{\beta} S(\varrho_\beta(\hat{E})). \quad (6.24)$$

Vogliamo confrontare questo risultato con la (6.22), che riscriviamo usando la (6.10):

$$\langle L_\lambda \rangle = F(\varrho_\beta(E_0)) + (1 - \lambda) \sum_{m=0}^{N-1} \lambda^m \left[\frac{1}{\beta} S(\varrho_\beta(E_N + m\epsilon)) + \mathcal{E}(\varrho_\beta(E_N + m\epsilon)) \right], \quad (6.25)$$

dove S è l'entropia di Von Neumann e \mathcal{E} è l'energia media. Esprimere così la (6.22) ci permette di sfruttare la concavità della funzione S : la disugaglianza di Jensen stabilisce che

$$\frac{1}{\beta} \sum_{m=0}^{N-1} \lambda^m S(\varrho_\beta(E_N + m\epsilon)) \leq \frac{1}{\beta} S(\varrho_\beta(\hat{E})), \quad (6.26)$$

infatti $\varrho_\beta(\hat{E}) = \rho_N$, dato dalla (6.15) con $n = N$, è proprio una combinazione convessa degli stati $\varrho_\beta(E_N + m\epsilon)$, come è evidente nella stessa (6.15). Sostituendo nella (6.24) e nella (6.25) si ricava

$$\langle L \rangle \geq \langle L_\lambda \rangle + (1 - \lambda) \sum_{m=0}^{N-1} \lambda^m \mathcal{E}(\varrho_\beta(E_N + m\epsilon)) - \frac{E_N}{\hat{E}} \mathcal{E}(\varrho_\beta(\hat{E})). \quad (6.27)$$

Per concludere il confronto tra $\langle L \rangle$ e $\langle L_\lambda \rangle$ dobbiamo stimare quanto valgono il secondo e il terzo termine del secondo membro della (6.27). Si ha:

$$\begin{aligned} (1 - \lambda) \sum_{m=0}^{N-1} \lambda^m \mathcal{E}(\varrho_\beta(E_N + m\epsilon)) &= (1 - \lambda) \sum_{m=0}^{N-1} \lambda^m (E_N + m\epsilon) \frac{e^{-\beta(E_N + m\epsilon)}}{1 + e^{-\beta(E_N + m\epsilon)}} \\ &\geq E_N (1 - \lambda) \sum_{m=0}^{N-1} \lambda^m \frac{e^{-\beta(E_N + m\epsilon)}}{1 + e^{-\beta(E_N + m\epsilon)}}, \end{aligned} \quad (6.28)$$

che usando la (6.16) diventa

$$(1 - \lambda) \sum_{m=0}^{N-1} \lambda^m \mathcal{E}(\varrho_\beta(E_N + m\epsilon)) \geq p_N E_N. \quad (6.29)$$

A questo punto notiamo che

$$\frac{E_N}{\hat{E}} \mathcal{E}(\varrho_\beta(\hat{E})) = \frac{E_N}{\hat{E}} \mathcal{E}(\rho_N) = p_N E_N,$$

usando l'equazione precedente e la (6.29) si conclude che

$$\langle L \rangle \geq \langle L_\lambda \rangle \quad (6.30)$$

per tutti i $\lambda < 1$. Ci aspettiamo che la disuguaglianza (6.30) diventi un'uguaglianza nel caso in cui $\lambda \rightarrow 0$, in cui non ci sono più vincoli sulla durata della trasformazione e le ITT diventano normali DTT, come discusso all'inizio di questo capitolo. Si può verificare nella (6.27) che effettivamente è così, dato che in questo caso il secondo e il terzo termine del membro di destra si equivalgono.

6.3.3 Distribuzione del lavoro nel processo continuo DUQ+ITT

Nei paragrafi precedenti abbiamo calcolato il lavoro medio estratto nei processi continui DUQ+ITT a step uniformi. Cerchiamo di ricavare altre informazioni, oltre alla media, per descrivere in modo più completo la distribuzione del lavoro.

In un processo DUQ+ITT il lavoro totale è la somma dei lavori estratti in ogni singolo step, le cui distribuzioni sono Bernoulliane con probabilità p_n data dalla (6.16). Dato che le singole DUQ sono indipendenti tra loro, la varianza della distribuzione del lavoro totale è uguale alla somma delle varianze dei lavori estratti nei singoli step, possiamo quindi utilizzare la (4.38). Inoltre vale la condizione (4.39) anche per le p_n definite in (6.16), quindi si possono seguire i ragionamenti svolti in (4.2) e concludere che anche in questo caso la varianza si annulla.

In definitiva la distribuzione del lavoro estratto è:

$$P(L) = \delta(L - \langle L_\lambda \rangle), \quad (6.31)$$

dove $\langle L_\lambda \rangle$ è dato dalla (6.22). Dato che la distribuzione è una delta di Dirac il valore medio è l'unico valore ottenibile, quindi si può concludere usando la (6.30) che il lavoro estratto nei processi DUQ+ITT è *sempre* (non solo in media) minore di quello che si ottiene da una trasformazione in cui non poniamo vincoli sulla durata temporale complessiva.

6.3.4 Irreversibilità

Per concludere la discussione sui processi DUQ+ITT notiamo che essi *non* possiedono un inverso DUQ+ITT. Infatti se scambiamo l'ordine degli step secondo la definizione data in (4.1.6) il processo che si ottiene ha stati intermedi totalmente diversi da quello diretto; ad esempio lo stato finale del processo esaminato in (6.3.1) non era $\varrho_\beta(E_N)$, che è esattamente lo stato iniziale del suo inverso. Riassumendo abbiamo incontrato due condizioni necessarie per la reversibilità di un processo in termodinamica discreta:

1. Il processo deve avere come stati intermedi degli stati termici (*condizione d'equilibrio*).
2. Il processo deve essere continuo (*condizione di quasistaticità*).

E' curioso notare come per dimostrare la minore efficienza dei processi *non-quasistatici* o *non d'equilibrio* rispetto a quelli reversibili abbiamo usato due distinte proprietà dell'entropia di Von Neumann, la positività dell'entropia relativa (4.43) e la concavità (6.26). In questa sezione abbiamo descritto le limitazioni dovute alla durata finita della trasformazione usando un modello discreto, per discussioni più approfondite che fanno uso di modelli continui si può consultare [39, 40].

6.4 Appendice D: Hamiltoniane commutanti nelle DUQ

In questa appendice giustifichiamo l'assunzione (4.33) fatta nella sezione (4.2). Perché il lavoro medio estratto da un sistema è minore se non è verificata la condizione $[H_i, H_{i+1}] = 0$ in ogni step DUQ+DTT? Il lavoro medio estratto è:

$$\langle L \rangle = Tr \left(\frac{e^{-\beta H_i}}{Z} [H_i - H_{i+1}] \right).$$

Continuiamo il calcolo nella base degli autostati di H_i :

$$H_i|0\rangle = 0; \quad H_i|1\rangle = E_i|1\rangle.$$

$$Tr \left(\frac{e^{-\beta H_i}}{Z} H_{i+1} \right) = \frac{1}{1 + e^{-\beta E_i}} \langle 0|H_{i+1}|0\rangle + \frac{e^{-\beta E_i}}{1 + e^{-\beta E_{i+1}}} \langle 1|H_{i+1}|1\rangle. \quad (6.32)$$

Chiamiamo $|A\rangle$ e $|B\rangle$ gli autovettori di H_{i+1} .

$$H_{i+1} = |B\rangle\langle B|E_{i+1}. \quad (6.33)$$

E' vero che:

$$|0\rangle = U_{0A}|A\rangle + U_{0B}|B\rangle \quad |1\rangle = U_{1B}|B\rangle + U_{1A}|A\rangle.$$

Dove U è una matrice unitaria. Utilizziamo la precedente equazione nella formula (6.32), usando anche la (6.33):

$$\text{Tr} \left(\frac{e^{-\beta H_i}}{Z} H_{i+1} \right) = \frac{1}{1 + e^{-\beta E_i}} E_{i+1} U_{0B}^* U_{0B} + \frac{e^{-\beta E_i}}{1 + e^{-\beta E_i}} E_{i+1} U_{1B}^* U_{1B}.$$

In una matrice unitaria le righe (e le colonne) sono tra loro ortogonali. Questo significa:

$$U_{0B}^* U_{0B} + U_{1B}^* U_{1B} = 1.$$

Definiamo $q \equiv U_{0B}^* U_{0B}$:

$$\text{Tr} \left(\frac{e^{-\beta H_i}}{Z} H_{i+1} \right) = \left[\frac{1}{1 + e^{-\beta E_i}} q + \frac{e^{-\beta E_i}}{1 + e^{-\beta E_i}} (1 - q) \right] E_{i+1}.$$

Se $[H_i, H_{i+1}] = 0$ allora $q = 0$ e ritroviamo l'usuale risultato

$$\text{Tr} \left(\frac{e^{-\beta H_i}}{Z} H_{i+1} \right) = \frac{e^{-\beta E_i}}{1 + e^{-\beta E_i}} E_{i+1},$$

altrimenti $q \neq 0$. Tuttavia

$$\frac{1}{1 + e^{-\beta E_i}} q + \frac{e^{-\beta E_i}}{1 + e^{-\beta E_i}} (1 - q) > \frac{e^{-\beta E_i}}{1 + e^{-\beta E_i}}.$$

E quindi il lavoro medio estratto è minore nel caso in cui $[H_i, H_{i+1}] = 0$, poiché $\text{Tr} \left(\frac{e^{-\beta H_i}}{Z} H_{i+1} \right)$ compare con un segno meno nella formula del lavoro.

6.5 Appendice E: Processi continui

Nel paragrafo (4.2) abbiamo mostrato che la distribuzione di probabilità di un processo continuo a *step uniformi* è una delta di Dirac (4.41), centrata in ΔF . In questa appendice mostriamo che questo comportamento è tipico di tutti i processi continui, anche a step non uniformi, assumendo quindi come unica ipotesi di lavoro la (4.30). Il passaggio cruciale è l'approssimazione della serie (4.35) con un integrale, quindi calcoliamo l'errore compiuto nel fare questa sostituzione. Consideriamo una funzione $f(x)$ con dominio in $[0, L]$, dividiamo questo dominio in N intervalli di lunghezza L/N . Chiamiamo n il centro di questi intervalli $f(n) \equiv f(\frac{1}{2L} + \frac{n}{L})$. L'approssimazione che utilizziamo è:

$$\frac{1}{N} \sum_1^N f(n) \longrightarrow \frac{1}{L} \int_0^L f(x).$$

Per stimarne l'errore sviluppiamo in serie di Taylor la funzione $f(x)$ attorno al punto centrale di ogni intervallo. Ci intresseremo alla situazione in cui questi intervalli sono piccoli in un qualche senso, tra poco spiegheremo in quale. Definiamo $\delta = x - \frac{nL}{N}$.

$$f(x) = f(n) + f'(n)\delta + \frac{1}{2}f''(n)\delta^2,$$

quindi al posto di $f(x)$ consideriamo l'espansione in serie di Taylor di $f(x)$ attorno a $f(n)$. L'integrale diventa:

$$\int_0^L f(x) = \sum_{n=1}^N \int_{\frac{nL}{N}}^{\frac{(n+1)L}{N}} dx (f(n) + f'(n)\delta + \frac{1}{2}f''(n)\delta^2).$$

Cambiamo la variabile di integrazione, da x a δ :

$$\int_0^L f(x) = \sum_{n=1}^N \int_{-\frac{L}{2N}}^{\frac{L}{2N}} d\delta (f(n) + f'(n)\delta + \frac{1}{2}f''(n)\delta^2),$$

a questo punto notiamo che l'integrale in cui compare la derivata prima è nullo (per parità), mentre il termine in cui compare la derivata seconda è l'integrale di una parabola:

$$\int_0^L f(x) = \sum_{n=1}^N \frac{L}{N} f(n) + \sum_{n=1}^N \frac{1}{3} f''(n) \left(\frac{L}{2N} \right)^3.$$

Quindi scopriamo che la sostituzione:

$$\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N f(n) \longrightarrow \frac{1}{L} \int_0^L f(x) \tag{6.34}$$

è sbagliata di un fattore

$$V = \sum_{n=1}^N \frac{1}{24} f''(n) \left(\frac{L}{N} \right)^3. \tag{6.35}$$

Per far sì che la (6.34) sia una buona sostituzione il contributo (6.35) deve essere piccolo rispetto alla somma. Una condizione ancora più forte è:

$$\forall n \quad \frac{1}{24} f''(n) \left(\frac{L}{N} \right)^3 \ll \frac{L}{N} f(n), \tag{6.36}$$

cioè che ogni termine della serie V sia molto più piccolo del corrispondente termine di $\frac{L}{N} \sum_{n=1}^N f(n)$. Applichiamo questa condizione al caso del lavoro medio, in cui

$$f(n) = \frac{e^{-\beta \epsilon n}}{1 + e^{-\beta \epsilon n}}.$$

Inserendo l'equazione precedente nella disuguaglianza (6.36) la condizione che ricaviamo è (ricordando che ora $\frac{L}{N}$ è $\beta\epsilon$):

$$\left(1 + e^{-\beta\epsilon n}\right)^2 \gg \frac{(\beta\epsilon)^2}{24(1 - e^{-\beta\epsilon n})}. \quad (6.37)$$

La (6.37) è l'unica condizione di cui abbiamo bisogno per poter fare la sostituzione (6.34) e quindi ottenere il risultato (4.35) e la formula (4.37). Questa è la dimostrazione che ogni processo continuo tra uno stato termico di energia E_i e uno di energia E_f raggiunge un lavoro medio estratto uguale alla (4.37). Per quanto riguarda la varianza, la dimostrazione che essa si annulla ricalca quella già seguita in (4.2) per i processi a step uniformi: anche in questo caso la varianza sarà legata al prodotto del lavoro medio con una quantità che tende a 0. Possiamo quindi concludere che tutti i processi in cui vale la (6.37) sono con buona approssimazione processi continui; notiamo che comunque è sufficiente che sia valida la (4.30), che è una condizione più vincolante della (6.37).

Ringraziamenti

Ringrazio i miei relatori per l'aiuto e il sostegno che mi hanno dato nello svolgimento di questo lavoro, ringrazio la mia famiglia, gli amici e tutti coloro che mi hanno sostenuto durante il mio percorso di studi.

Vasco Cavina

Bibliografia

- [1] R. P. Feynman; *Feynman lectures on computation*, 1964, edited by Tony Hey and Robin W. Allen.
- [2] Pohorille, A., Jarzynski, C., Chipot, C. (2010). *Good practices in free-energy calculations*. The Journal of Physical Chemistry B, 114(32), 10235-10253.
- [3] Hagerman P. J. (1988). *Annual Review of Biophysics and Biophysical Chemistry*, 17, 265.
- [4] Smith, S. B., Finzi, L., e Bustamante, C. (1992). *Direct mechanical measurements of the elasticity of single DNA molecules by using magnetic beads*. Science, 258(5085), 1122-1126.
- [5] Binnig, G., Quate, C. F., e Gerber, C. (1986). *Atomic force microscope*. *Physical review letters*, 56(9), 930.
- [6] Novotny, L., Bian, R. X., e Xie, X. S. (1997). *Theory of nanometric optical tweezers*. Physical Review Letters, 79(4), 645.
- [7] Liphardt, J., Dumont, S., Smith, S. B., Tinoco, I., e Bustamante, C. (2002). *Equilibrium information from nonequilibrium measurements in an experimental test of Jarzynski's equality*. Science, 296(5574), 1832-1835.
- [8] Rousselet, J., Salome, L., Ajdari, A., e Prost, J. (1994). *Directional motion of Brownian particles induced by a periodic asymmetric potential*. Nature, 370(6489), 446-448.
- [9] Landauer, R. (1961). *Irreversibility and heat generation in the computing process*. IBM journal of research and development, 5(3), 183-191.
- [10] Verstraete, F., Wolf, M. M., e Cirac, J. I. (2009). *Quantum computation and quantum-state engineering driven by dissipation*. Nature physics, 5(9), 633-636.
- [11] Nielsen, M. A., e Chuang, I. L. (2010). *Quantum computation and quantum information*. Cambridge university press. Chapter 2: Introduction to quantum mechanics.

-
- [12] Horodecki, M., e Oppenheim, J. (2013). *Fundamental limitations for quantum and nanoscale thermodynamics*. Nature communications, 4.
- [13] Alhambra, Á. M., Oppenheim, J., e Perry, C. (2015). *What is the probability of a thermodynamical transition?*. arXiv preprint arXiv:1504.00020.
- [14] Jarzynski, C. (1997). *Nonequilibrium equality for free energy differences*. Physical Review Letters, 78(14), 2690.
- [15] Evans, D. J., Searles, D. J. (2002). *The fluctuation theorem*. Advances in Physics, 51(7), 1529-1585.
- [16] Douarche, F., Ciliberto, S., Petrosyan, A., e Rabbiosi, I. (2005). *An experimental test of the Jarzynski equality in a mechanical experiment*. EPL (Europhysics Letters), 70(5), 593.
- [17] Toyabe, S., Sagawa, T., Ueda, M., Muneyuki, E., e Sano, M. (2010). *Experimental demonstration of information-to-energy conversion and validation of the generalized Jarzynski equality*. Nature Physics, 6(12), 988-992.
- [18] Collin, D., Ritort, F., Jarzynski, C., Smith, S. B., Tinoco, I., e Bustamante, C. (2005). *Verification of the Crooks fluctuation theorem and recovery of RNA folding free energies*. Nature, 437(7056), 231-234.
- [19] Anders, J., e Giovannetti, V. (2013). *Thermodynamics of discrete quantum processes*. New Journal of Physics, 15(3), 033022.
- [20] Balzani, V., Credi, A., Silvi, S., e Venturi, M. (2006). *Artificial nanomachines based on interlocked molecular species: recent advances*. Chemical Society Reviews, 35(11), 1135-1149.
- [21] Sakurai, J. J. *Meccanica Quantistica Moderna*, capitolo 1: concetti fondamentali.
- [22] Sakurai, J. J. *Meccanica Quantistica Moderna*, capitolo 2: dinamica quantistica.
- [23] Nielsen, M. A., e Chuang, I. L. (2010). *Quantum computation and quantum information*. Cambridge university press. Chapter 9: Distance measures for quantum information.
- [24] Breuer, H. P., e Petruccione, F. (2002). *The theory of open quantum systems*. Oxford university press.
- [25] Shannon, C. E. (2001). *A mathematical theory of communication*. ACM SIGMOBILE Mobile Computing and Communications Review, 5(1), 3-55.
- [26] Schumacher, B. (1995). *Quantum coding*. Physical Review A, 51(4), 2738.
- [27] Brandão, F., Horodecki, M., Ng, N., Oppenheim, J., e Wehner, S. (2015). *The second laws of quantum thermodynamics*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 112(11), 3275-3279.

-
- [28] Huang K. *Meccanica Statistica*, capitolo 7: Ensemble canonico ed ensemble grancanonico.
- [29] K. Huang; *Meccanica Statistica*, capitolo 1: Le leggi della termodinamica
- [30] Nielsen, M. A., e Vidal, G. (2001). *Majorization and the interconversion of bipartite states*. Quantum Information e Computation, 1(1), 76-93.
- [31] Hardy, G. H., Littlewood, J. E., e Pólya, G. (1952). *Inequalities*. Cambridge university press.
- [32] Crooks, G. E. (1998). *Nonequilibrium measurements of free energy differences for microscopically reversible Markovian systems*. Journal of Statistical Physics, 90(5-6), 1481-1487.
- [33] Kardar, M. (2007). *Statistical physics of particles*. Cambridge University Press.
- [34] Halpern, N. Y., Garner, A. J., Dahlsten, O. C., e Vedral, V. (2014). *Unification of fluctuation theorems and one-shot statistical mechanics*. arXiv preprint arXiv:1409.3878.
- [35] Vedral, V. (2002). *The role of relative entropy in quantum information theory*. Reviews of Modern Physics, 74(1), 197.
- [36] Ge, H., e Qian, M. (2007). *Generalized Jarzynski's equality in inhomogeneous Markov chains*. Journal of mathematical physics, 48(5), 053302.
- [37] Bath, J., e Turberfield, A. J. (2007). *DNA nanomachines*. Nature nanotechnology, 2(5), 275-284.
- [38] Seifert, U. (2011). *Efficiency of autonomous soft nanomachines at maximum power*. Physical review letters, 106(2), 020601.
- [39] Schmiedl, T., e Seifert, U. (2007). *Optimal finite-time processes in stochastic thermodynamics*. Physical review letters, 98(10), 108301.
- [40] H. Then, A. Hengel; *Computing the optimal protocol for finite-time processes in stochastic thermodynamics*, aprile 2008