Università degli Studi di Napoli "Federico II"

Scuola Politecnica e delle Scienze di Base Area Didattica di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini"



Laurea triennale in Fisica

Introduzione alla Termodinamica Quantistica

Relatori:

Prof. Carmine Antonio Perroni Prof. Giulio De Filippis **Candidato:** Rosario Forlenza Matricola N85000270

A.A. 2019/2020

Indice

Introduzione	iii
Capitolo 1	1
I principi della termodinamica nel paradigma quantistico	1
1.1 L'operatore densità	1
1.2 Flussi di calore e particelle. Il primo principio	4
1.3 Entropia e secondo principio.	6
1.3.1 Entropia e informazione	7
1.3.2 Il secondo principio della termodinamica	9
Capitolo 2	12
Master equation markoviana	
2.1 Evoluzione markoviana per sistemi quantistici aperti	
2.2 Approssimazioni di Born-Markov	14
2.3 Sistemi mono-componente	16
Capitolo 3	
Sistemi mono-componente a frequenza singola	
3.1 Fermioni non interagenti	
3.2 Accoppiamento a singolo bagno	
3.2.1 Termalizzazione	22
3.2.2 Flussi di energia e il primo principio	
3.2.3 Entropia e il secondo principio	23
3.3 Accoppiamento a due bagni	24
3.3.1 Flussi di energia e il primo principio	25
3.3.2 Stato stazionario – motore termico	
3.3.3 Entropia e secondo principio	
3.4 Risultati sperimentali	
Conclusioni	
Appendice	
Ensemble statistico e stato termico	
Bibliografia	

Introduzione

La termodinamica è una branca della fisica che descrive i corpi macroscopici, cioè i corpi che sono oggetto della nostra osservazione ordinaria. L'esperienza mostra che tali corpi possono interagire tra di loro tramite scambi di energia che avvengono sotto forma di calore e lavoro, i principi della termodinamica regolano il modo in cui possono avvenire questi scambi e come calore e lavoro possono essere trasformati l'uno nell'altro. Dal punto di vista della termodinamica pura, questi principi sono assunti come postulati fondati sull'esperienza e da essi si possono trarre conclusioni sulle relazioni che intercorrono tra le *grandezze termodinamiche* di un sistema a seguito di una *trasformazione termodinamica*, senza dover necessariamente entrare nel meccanismo microscopico delle parti costituenti il sistema.

La termodinamica nasce sotto la spinta di esigenze tecniche legate all'invenzione della macchina motrice a vapore, per cui è in origine una scienza puramente fenomenologica. Era impensabile, inizialmente, che i fenomeni da essa studiati potessero essere collegati ad altri campi della fisica, come ad esempio la meccanica classica. Una tale connessione fu fondamentalmente introdotta solo quando nel 1840 Joule dimostrò l'equivalenza tra calore e lavoro meccanico, mostrando che il calore è una forma di energia, proprio come l'energia cinetica o potenziale della meccanica, gettando così le basi del primo principio secondo il quale qualunque sia la forma dell'energia essa deve conservarsi, o più tecnicamente: "la variazione di energia interna di un sistema è uguale alla quantità di calore fornita al sistema meno il lavoro compiuto dal sistema sull'ambiente"[2].

L'equivalenza tra calore ed energia meccanica, derivante dal primo principio, portò a notevoli sviluppi nell'ambito della teoria delle macchine. Una macchina termica è una macchina che estrae lavoro utile da un *sistema*, detto anche *mezzo di lavoro*, il quale scambia calore tra due *sorgenti* a diversa temperatura (il dispositivo che compie il processo inverso è detto macchina frigorifera). Pur essendo calore e lavoro diverse forme in cui l'energia è scambiata, non tutto il calore assorbito dal sistema può essere trasformato in lavoro. Dei limiti inerenti tale trasformazione ne pervenne ad una comprensione relativamente chiara già Carnot nel 1824 il quale formulò i fondamenti del secondo principio della termodinamica, formalizzato in seguito, nella seconda metà del 1800, dalle ricerche di Clausius e Kelvin. Indipendentemente dal primo principio, che non pone limiti alle trasformazioni di energia da una forma all'altra, il secondo principio afferma che la situazione sperimentale non è simmetrica: mentre è sempre possibile trasformare integralmente lavoro in calore, la trasformazione contraria, integrale, di calore in lavoro non è possibile [2].

Una comprensione profonda delle leggi della termodinamica non può non essere ricercata nell'interpretazione cinetica, che riduce tutti i fenomeni termici a movimenti disordinati di atomi e molecole. Questo punto di vista si sviluppò alla fine del XIX secolo, quando la teoria atomica della materia ottenne prove inconfutabili, portando allo sviluppo della Meccanica Statistica soprattutto per merito di Maxwell, Boltzmann e Gibbs. L'obiettivo era quello di ridurre la termodinamica ad uno speciale ramo della meccanica classica: la meccanica di un insieme molto numeroso di particelle. Da questo punto di vista la descrizione esatta del moto di ciascuna particella, oltre ad essere impossibilitata sia per motivi tecnici che dal principio di indeterminazione di Heisenberg, perde importanza e occorre considerare solamente le proprietà medie dell'insieme al fine di ottenere il valore delle grandezze che specificano lo stato macroscopico del sistema, che da questo punto di vista è lo stato più

probabile, ovvero a cui sono relativi più stati microscopici. Risultati notevoli sono stati raggiunti nella descrizione delle proprietà dei corpi in uno stato di equilibrio macroscopico e del comportamento dei calori specifici dei gas monoatomici, dei gas biatomici e di molti solidi a temperatura ordinaria e a basse temperature. Ma rimane ancora parziale l'interpretazione dei processi di non equilibrio e di come un equilibrio macroscopico venga raggiunto. Si suppone che tali limiti siano legati ad assunzioni come il postulato di ergodicità e l'ipotesi di uguali probabilità a priori, la dimostrazione della validità di tali ipotesi resta ancora aperta, per cui non è ancora chiaro se la teoria ergodica sia, in tutte le condizioni, rilevante ai fini della giustificazione del raggiungimento dell'equilibrio termodinamico. Attualmente si tenta di descrivere tali processi anche mediante l'uso delle master equation o delle rate equation [3], è questo il punto di vista che adotteremo in questa tesi.

L'obiettivo attuale è quello di estendere i principi della termodinamica a sistemi composti da pochi gradi di libertà di natura quantistica. È questa l'ambizione della *Termodinamica quantistica*. La Termodinamica Quantistica studia l'emergere delle leggi della termodinamica quando il mezzo di lavoro è un oggetto microscopico puramente quantistico, come un qubit, un quantum dot o un singolo oscillatore armonico, indagando come concetti di calore, lavoro e temperatura possono essere trasportati nel regno dei quanti. Poiché questi concetti sono molto generali, la Termodinamica Quantistica è rilevante per tutti i casi in cui si hanno sistemi quantistici aperti, cioè che scambiano energia e materia con l'ambiente circostante. Ciò rende tale campo estremamente ampio ed assume particolare rilevanza pratica nello studio delle macchine termiche quantistiche [1].

Lo scopo di questa tesi è quella di dare una breve introduzione a questo campo così vario, illustrandone gli aspetti principali sia da un punto di vista teorico che applicativo, ciò verrà fatto nei successivi tre capitoli il cui contenuto è qui compendiato. Nel primo capitolo considereremo il caso di un sottosistema microscopico S di natura quantistica accoppiato a più bagni termici. I bagni saranno considerati come sistemi composti da un numero macroscopico di gradi di libertà quantistici e quindi descritti come ensemble statistici, mentre per la descrizione del sottosistema microscopico non potrà essere usato un approccio statistico. Discuteremo come la prima e la seconda legge della termodinamica emergono dalla teoria quantistica e in tale ambito definiremo il concetto di entropia, soffermandoci, senza scendere molto nei dettagli, sul collegamento tra entropia ed informazione. Nel secondo capitolo studieremo l'evoluzione di un sottosistema quantistico, accoppiato ad uno o più bagni, tramite le master equation markoviane. Vedremo sotto quali ipotesi l'evoluzione del sistema è markoviana e come la markovianità implica che, durante l'evoluzione del sistema, siano valide le leggi della termodinamica. Nel terzo capitolo, applicheremo la teoria sviluppata al caso di un quantum dot senza spin accoppiato ad un singolo bagno o a due bagni a diversa temperatura e potenziale chimico, verificando che, sotto l'ipotesi di evoluzione markoviana, nel primo caso esso termalizza, cioè, come atteso, raggiunge l'equilibrio termodinamico con il bagno assumendone la stessa temperatura e potenziale chimico, nel secondo caso invece raggiunge uno stato stazionario di non equilibrio per cui è possibile estrarre lavoro dal sistema realizzando una macchina termica la cui efficienza, come nel caso classico, è confrontabile con l'efficienza di Carnot. Infine, verificheremo l'accordo della nostra analisi teorica con i risultati sperimentali ottenuti in [8] sulle prestazioni di un motore termico a quantum dot.

Capitolo 1

I principi della termodinamica nel paradigma quantistico

In questo capitolo estrapoliamo il primo e il secondo principio della termodinamica all'interno del paradigma quantistico. Il caso generale qui trattato è quello di un sottosistema microscopico, intimamente quantistico, accoppiato a più reservoirs. Per reservoirs intendiamo sistemi composti da un numero macroscopico di gradi di libertà di natura quantistica, essi verranno descritti tramite la teoria degli ensemble, di cui una derivazione è riportata in appendice A.1. Nell'esposizione sarà utilizzato il formalismo dell'operatore densità, del quale diamo una breve introduzione nel primo paragrafo. La trattazione inizierà definendo, da un punto di vista quantistico, i vari contributi con i quali un generico sistema può scambiare energia con il resto dell'universo. Applicando queste definizioni al sistema considerato, ricaveremo il primo principio dal punto di vista microscopico. Estenderemo poi il concetto di entropia al regime quantistico, utilizzando lo stretto legame tra entropia ed informazione. Ciò consentirà di ricavare il secondo principio dal punto di vista microscopico e di formularlo in termini di aumento dell'entropia. Discuteremo infine la validità di tale formulazione.

1.1 L'operatore densità

In meccanica quantistica la funzione d'onda $\psi(t)$ rappresenta lo stato di un sistema S ad un certo istante di tempo t, essa non è un osservabile del sistema ma consente di calcolare il valor medio e la distribuzione di probabilità dei valori delle misure di una certa osservabile del sistema al tempo t. Ma poiché la funzione d'onda è evoluta nel tempo da un'equazione deterministica, qual è l'equazione di Schrödinger, la conoscenza della $\psi(t)$ al tempo t necessita l'esatta conoscenza della funzione d'onda ψ_0 all'istante iniziale, ovvero dello stato iniziale di S. Per avere questa informazione iniziale c'è bisogno che sul sistema venga effettuata una osservazione massima, che si ottiene tramite la misurazione di un sistema completo di osservabili in commutazione pari in numero ai suoi gradi di libertà. Questa cosa è impossibile nei casi in cui S ha un numero elevato di gradi di libertà, rendendo così impossibile il calcolo dei valori medi e delle distribuzioni di probabilità delle osservabili. Questa difficoltà può essere superata con il formalismo dell'operatore densità.

L'informazione imprecisa sullo stato del sistema può essere espressa tramite la seguente proposizione: *il sistema si trova in uno degli stati rappresentati dai vettori* $\psi_1, \psi_2, ..., \psi_j, ...,$ *rispettivamente con le probabilità* $p_1, p_2, ..., p_j, ...$ dove naturalmente si ha $\Sigma_j p_j = 1$. In tale ipotesi se G è un osservabile del sistema di cui conosciamo autovalori γ_r e autofunzioni φ_r , la probabilità di ottenere γ_r come misura di G al tempo t può essere espressa come la somma dei prodotti della probabilità di ottenerlo dall'evoluzione temporale di ψ_j per la probabilità che all'istante iniziale lo stato del sistema fosse stato proprio ψ_j , il ragionamento analogo vale per il valor medio di G. Indicando con $\psi_j(t)$ l'evoluto temporale del vettore ψ_j , tutto ciò è traducibile in formule come segue:

$$P_t(\gamma_r) = \sum_j p_j \operatorname{Tr}\left\{\hat{P}_r^{(G)} \left|\psi_j(t)\right\rangle \langle \psi_j(t)\right|\right\},\tag{1.1}$$

$$\langle G \rangle_t = \sum_j p_j \operatorname{Tr} \{ \hat{G} | \psi_j(t) \rangle \langle \psi_j(t) | \}.$$
 (1.2)

Dove $\hat{P}_r^{(G)}$ è il proiettore sul sottospazio relativo all'autovalore γ_r di molteplicità u:

$$\widehat{P}_{r}^{(G)} = \sum_{u} |\varphi_{ru}\rangle \langle \varphi_{ru}|,$$

ed abbiamo utilizzando la definizione di traccia di un operatore lineare \hat{A} in uno spazio di Hilbert \mathcal{H}

$$\operatorname{Tr} \hat{A} = \Sigma_r \langle u_r \, \big| \, \hat{A} \, \big| \, u_r \rangle,$$

dove $\{u_r\}$ è una base ortonormale completa di \mathcal{H} . Definendo l'operatore

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{j} p_{j} |\psi_{j}(t)\rangle \langle \psi_{j}(t)|$$
(1.3)

le (1.1) e (1.2) possono essere riscritte come segue

$$P_t(\gamma_r) = \operatorname{Tr}\left\{\hat{P}_r^{(G)}\,\hat{\rho}(t)\right\},\tag{1.4}$$

$$\langle G \rangle_t = \operatorname{Tr} \{ \hat{G} \hat{\rho}(t) \}.$$
 (1.5)

L'operatore $\hat{\rho}(t)$ definito dalla (1.3) prende il nome di *operatore densità*, esso permette di ottenere la probabilità e i valori delle misure quando lo stato iniziale del sistema non è completamente specificato tramite le (1.4) e (1.5). Dalla definizione (1.3) notiamo che l'operatore densità permette di trattare in maniera unificata sia la situazione generale sopra descritta che il caso particolare in cui lo stato iniziale del sistema è completamente specificato. In questo caso particolare, infatti, il sistema si troverà all'istante iniziale con probabilità p = 1in uno specifico stato iniziale e dalla (1.3) l'operatore densità sarà banalmente dato da

$$\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|, \qquad (1.6)$$

così sostituendo la (1.6) nelle (1.4) e (1.5) troviamo le espressioni della distribuzione di probabilità delle misure e dei valori medi delle osservabili nel caso in cui lo stato iniziale del sistema è noto.

Si può dimostrare che un operatore è un operatore densità se soddisfa le seguenti proprietà:

$$\operatorname{Tr}\hat{\rho} = 1, \qquad \qquad \hat{\rho}^{\dagger} = \hat{\rho}, \qquad \langle \varphi | \hat{\rho} | \varphi \rangle \ge 0 \quad \forall | \varphi \rangle \in \mathcal{H}, \qquad (1.7)$$

cioè ha traccia unitaria, è autoaggiunto e definito positivo. Notiamo che, dalla sua definizione e dalle condizioni (1.7), l'operatore densità è evidentemente l'analogo quantistico della *funzione densità* che si definisce in meccanica statistica classica.

Dunque, nel formalismo dell'operatore densità il carattere irriducibilmente statistico della meccanica quantistica, legato all'interpretazione della funzione d'onda, e l'ulteriore elemento statistico che nasce dall'incompletezza delle nostre informazioni sullo stato del sistema sono posti in qualche modo sullo stesso piano. Quando l'operatore densità si presenta nella forma (1.6) lo stato del sistema è perfettamente noto ed è detto *stato puro*, in questo caso $\hat{\rho}$ è idempotente, ovvero $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$, e si ha che $Tr\{\hat{\rho}^2\} = 1$. Quando invece il sistema è descritto da un operatore densità del tipo (1.3) si parla di *miscela statistica*, in questo caso risulta che $0 \leq Tr\{\hat{\rho}^2\} < 1$.

Del tutto in generale $\hat{\rho}$, quando rappresentato su una certa base di \mathcal{H} , ha elementi di matrice diagonali, detti *popolazioni*, ed elementi di matrice fuori diagonale, detti *coerenze*. Popolazioni e coerenze dipendono ovviamente dalla base su cui si rappresenta $\hat{\rho}$, sia $\{v_{\alpha}\}$ una certa base di \mathcal{H} le popolazioni di $\hat{\rho}$ rispetto a questa base sono date da

$$\rho_{\alpha\alpha}(t) = \langle v_{\alpha} | \hat{\rho}(t) | v_{\alpha} \rangle = \sum_{j} p_{j} \langle v_{\alpha} | \psi_{j} \rangle \langle \psi_{j} | v_{\alpha} \rangle = \sum_{j} p_{j} \left| c_{\alpha}^{(j)} \right|^{2},$$

dove $c_{\alpha}^{(j)} = \langle v_{\alpha} | \psi_j \rangle$. Le coerenze sono invece date da

$$\rho_{\alpha\beta}(t) = \langle v_{\alpha} | \hat{\rho}(t) | v_{\beta} \rangle = \sum_{j} p_{j} \langle v_{\alpha} | \psi_{j} \rangle \langle \psi_{j} | v_{\beta} \rangle = \sum_{j} p_{j} c_{\alpha}^{(j)} c_{\beta}^{(j)*}$$

Da queste espressioni deduciamo che $\rho_{\alpha\beta}(t)$ è la media pesata, fatta sulla miscela statistica, dei termini $c_{\alpha}^{(j)}c_{\beta}^{(j)*}$, i quali contengono informazioni sulla fase degli stati $|v_{\alpha}\rangle$. Quando tutte le coerenze sono nulle, si dice che il sistema si trova in una *sovrapposizione incoerente* degli stati $|v_{\alpha}\rangle$, ciò significa che esso può essere visto come una miscela statistica di questi stati, con pesi dati proprio dalle popolazioni. Dalla validità delle (1.7) è possibile dimostrare che esiste sempre una base di \mathcal{H} in cui è verificata quest'ultima situazione, ovvero esiste sempre una base $\{\chi_i\}$ di H di autostati di $\hat{\rho}$ rispetto alla quale esso può essere posto nella forma

$$\hat{\rho} = \sum_{j} \pi_{j} |\chi_{j}\rangle \langle \chi_{j}|$$
, con $\pi_{j} \ge 0$ e $\sum_{j} \pi_{i} = 1$.

ovvero $\hat{\rho}$ ha solo popolazioni che sono i suoi autovalori π_i .

L'evoluzione temporale dell'operatore densità può ottenersi tramite opportune manipolazioni dell'equazione di Schrödinger ed è data dall'equazione di Liouville quantistica

$$\partial_t \hat{\rho}(t) = -i \left[\hat{H}, \hat{\rho} \right] \qquad \Leftrightarrow \qquad \hat{\rho}(t) = \hat{U}(t) \,\hat{\rho}_0 \, \hat{U}^{\dagger}(t), \tag{1.8}$$

dove \widehat{H} è l'hamiltoniano del sistema e $\widehat{U}(t)$ l'operatore di evoluzione temporale dato da

$$\widehat{U}(t) = T e^{-i \int_0^t dt' \widehat{H}(t')}$$
(1.9)

in cui T denota l'operatore di ordinamento temporale.

Se il sistema *S* è bipartito, cioè formato da due sottosistemi *S*₁ e *S*₂, lo spazio di Hilbert associato ad *S* è dato evidentemente dal prodotto tensore degli spazi di Hilbert associati ad *S*₁ e *S*₂, ovvero $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{I} \otimes \mathcal{H}_{2}$ Se { u_{1r} } e { u_{2s} } sono due basi ortonormali rispettivamente in \mathcal{H}_{I} e \mathcal{H}_{2} allora l'insieme dei vettori $\psi_{rs} = u_{1r} u_{1s}$ costituisce una base ortonormale in \mathcal{H} . Se $\hat{\rho}$ è un operatore densità relativo ad *S* allora è possibile definire l'*operatore densità ridotto* al sottosistema S_1 come l'operatore $\hat{\rho}_1$ i cui elementi di matrice sono dati da

$$\langle u_{1r'} | \hat{\rho}_1 | u_{1r} \rangle = \sum_s \langle u_{1r'} u_{2s} | \hat{\rho} | u_{1r} u_{2s} \rangle, \qquad (1.10)$$

o in maniera più simbolica come

$$\hat{\rho}_1 = \sum_s \langle u_{2s} | \hat{\rho} | u_{2s} \rangle = \operatorname{Tr}_2 \hat{\rho}.$$
(1.11)

Dalle definizioni (1.10) e (1.11) $\hat{\rho}_1$ è quell'operatore che si ottiene da $\hat{\rho}$ eseguendone la traccia parziale sui gradi di libertà del sottosistema S_2 .

È facile verificare che $\hat{\rho}_1$ così definito soddisfa tutte le proprietà (1.7) di un operatore densità, perciò ci consente di calcolare la distribuzione delle misure e i valori medi delle osservabili relative al sottosistema S_I tramite le (1.4) e (1.5). In maniera analoga può essere definito l'operatore densità ridotto per il sottosistema S_2 o per un qualunque sottosistema di un sistema pluripartito. Osserviamo che, a causa delle correlazioni con le altre parti del sistema, in generale l'evoluzione dell'operatore densità ridotto non è unitaria, per cui la sua equazione del moto non è del tipo di Liouville. Uno degli scopi del secondo capitolo sarà proprio la ricerca, in opportune condizioni, dell'equazione del moto per l'operatore densità ridotto. Una trattazione più esauriente dell'operatore densità è esposta nel capitolo XIII di [3].

1.2 Flussi di calore e particelle. Il primo principio

Il caso generale che vogliamo considerare consiste in un sistema microscopico *S* accoppiato a più bagni che sono all'equilibrio termico o vicino ad esso. Questa situazione è descritta dal seguente operatore hamiltoniano:

$$\widehat{H}_{tot}(t) = \widehat{H}_{S}(t) + \sum_{\alpha} (\widehat{H}_{\alpha} + \widehat{H}_{\alpha S}), \qquad (1.12)$$

dove il sistema è indicato dal pedice S e i bagni dai pedici α . Il termine $\hat{H}_{\alpha S}$ indica l'accoppiamento tra il sistema e il bagno α . L'evoluzione della matrice densità $\hat{\rho}_{tot}$ del sistema complessivo è data dalla (1.8). Notiamo che, coerentemente alla nostra descrizione dei reservoirs, \hat{H}_{α} e $\hat{H}_{\alpha S}$ non dipendono esplicitamente dal tempo, una tale dipendenza esplicita può esserci solo in \hat{H}_S . Ciò starebbe a significare che, in un'eventuale ingegnerizzazione di tale sistema, non si sta compiendo lavoro sui reservoirs tramite un dispositivo classico esterno, che ad esempio comporterebbe una variazione del volume dei reservoirs rendendo \hat{H}_{α} , e quindi i suoi autovalori, dipendenti dal tempo.

In primo luogo, siamo interessati a definire, da un punto di vista quantistico, i vari contributi attraverso i quali un generico sistema scambia energia con il resto dell'universo. In maniera del tutto generale consideriamo un reservoir α , poiché esso scambia energia con l'ambiente circostante durante l'evoluzione dell'intero universo subirà una variazione nel tempo del valor medio della sua energia che, per la (1.5) e considerando la non dipendenza esplicita dal tempo di \hat{H}_{α} , è data da

$$\partial_t \langle \hat{H}_\alpha \rangle = Tr \{ \hat{H}_\alpha \partial_t \hat{\rho}_{tot} \}. \tag{1.13}$$

La conoscenza esatta della $\hat{\rho}_{tot}$ non è essenziale ai fini della definizione dei contributi con cui avvengono gli scambi energetici. Se consideriamo il reservoir α come un sistema aperto sappiamo che la variazione della sua energia è riconducibile a scambi di calore e particelle con l'ambiente circostante. Dal punto di vista della meccanica statistica classica la variazione di energia interna del reservoir è data da

$$dE = dQ + \mu \, dN, \qquad \text{con} \qquad dQ = T \, dS = dE - \mu \, dN, \qquad (1.14)$$

in analogia al caso classico possiamo qui definire le seguenti quantità:

$$J_{\alpha} = \partial_t \langle \hat{H}_{\alpha} - \mu_{\alpha} \hat{N} \rangle, \qquad P_{\alpha} = \mu_{\alpha} \partial_t \langle \hat{N} \rangle, \qquad (1.15)$$

dove chiamiamo J_{α} corrente di calore e P_{α} potenza che entrano nel reservoir α . Dalle definizioni (1.15) la (1.13) può essere scritta come

$$\partial_t \langle \hat{H}_{\alpha} \rangle = Tr \{ \hat{H}_{\alpha} \partial_t \hat{\rho}_{tot} \} = \partial_t \langle \hat{H}_{\alpha} - \mu_{\alpha} \hat{N} \rangle + \mu_{\alpha} \partial_t \langle \hat{N} \rangle = J_{\alpha} + P_{\alpha}, \quad (1.16)$$

per ora la separazione del flusso energetico nei due termini della (1.16) è stata giustificata tramite un'analogia classica, nel paragrafo successivo, con l'introduzione del concetto di entropia, tale separazione sarà giustificata specificando $J_{\alpha} e P_{\alpha}$ in termini di calore e di lavoro.

Consideriamo ora la situazione descritta dalla (1.12), in cui consideriamo il sistema *S* accoppiato ad uno o più reservoirs. Per arrivare a scrivere il primo principio della termodinamica in termini di variazione di particelle e di energia nel sistema facciamo alcune ipotesi esemplificative. In primo luogo, consideriamo la conservazione del numero di particelle

$$\left[\widehat{N}_{s} + \sum_{\alpha} \widehat{N}_{\alpha}, \widehat{H}_{tot}\right] = 0, \qquad \left[\widehat{N}_{\alpha}, \widehat{H}_{\alpha}\right] = 0, \qquad \left[\widehat{N}_{s}, \widehat{H}_{s}\right] = 0, \qquad (1.17)$$

dove la prima delle (1.17) assicura la conservazione globale del numero di particelle dell'intero universo, essendo questo un sistema isolato, le ultime due equazioni invece assicurano la conservazione del numero di particelle localmente nei reservoirs e nel sistema *S*. Dalle (1.17) risulta

$$\left[\widehat{N}_{\alpha} + \widehat{N}_{s}, \widehat{H}_{\alpha S}\right] = 0, \qquad (1.18)$$

che implica la conservazione del numero di particelle anche nell'accoppiamento: una particella che lascia il bagno deve finire nel sistema e deve avvenire anche il processo opposto, per ogni reservoir. In secondo luogo, assumiamo che l'energia immagazzinata nell'accoppiamento non cambia nel tempo, ovvero

$$\partial_t \langle \hat{H}_{\alpha S} \rangle = -i \left\langle \left[\hat{H}_{\alpha S} , \hat{H}_{\alpha} + \hat{H}_S \right] \right\rangle = 0, \qquad (1.19)$$

questa assunzione è sicuramente vera nel caso di *accoppiamento debole*, in cui si assume che l'energia immagazzinata nell'accoppiamento sia trascurabile rispetto alle altre energie in gioco, assunzione che si fa in generale in termodinamica classica. In questo caso ciò che stiamo trascurando è la variazione nel tempo di questa energia.

Notiamo che l'uguaglianza tra il primo e il secondo membro della (1.19) segue dal teorema di Ehrenfest che brevemente riportiamo per semplicità

$$\frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} = \langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} - i [\hat{A}, \hat{H}] \rangle.$$
(1.20)

Ora, dalle ipotesi (1.17), (1.18), (1.19) e dal teorema di Ehrenfest è possibile riscrivere, tramite un po' di passaggi, J_{α} e P_{α} nel nostro caso particolare nella forma seguente

$$J_{\alpha} = i \left\langle \widehat{H}_{S} - \mu_{\alpha} \widehat{N}_{S}, \widehat{H}_{\alpha S} \right\rangle, \qquad P_{\alpha} = i \,\mu_{\alpha} \langle \left[\widehat{N}_{S}, \widehat{H}_{\alpha S} \right] \rangle. \tag{1.21}$$

Avendo scritto $J_{\alpha} e P_{\alpha}$ nella forma (1.21) stiamo mettendo in relazione la potenza e il flusso di calore che entrano nel reservoir α con la variazione dell'energia e del numero di particelle di *S*, mediata dall'accoppiamento con il reservoir α . In altre parole, mentre con la (1.15) definivamo le quantità $J_{\alpha} e P_{\alpha}$ in un caso generico, con le (1.21) queste stesse quantità le stiamo considerando nel caso particolare in cui il reservoir α è accoppiato con un sistema microscopico *S*, con il quale scambia energia e particelle, e la fisica di tale accoppiamento è data dalla (1.12) e dalle ipotesi (1.17), (1.18) e (1.19).

A questo punto possiamo tener conto della variazione totale dell'energia del sistema S. Ricordando che \hat{H}_S dipende esplicitamente dal tempo, dal teorema di Ehrenfest si ha

$$\partial_t \langle \hat{H}_S \rangle = \langle \partial_t \hat{H}_S - i [\hat{H}_S, \hat{H}_{tot}] \rangle = \langle \partial_t \hat{H}_S \rangle - i \langle [\hat{H}_S, \hat{H}_{tot}] \rangle, \qquad (1.22)$$

dalle (1.21) possiamo scrivere

$$-i\langle [\hat{H}_{S}, \hat{H}_{tot}] \rangle = -i \Sigma_{\alpha} \langle [\hat{H}_{S} - \mu_{\alpha} \hat{N}_{S}, \hat{H}_{\alpha S}] + \mu_{\alpha} [\hat{N}_{S}, \hat{H}_{\alpha S}] \rangle = -\Sigma_{\alpha} (J_{\alpha} + P_{\alpha}),$$

così la (1.22) possiamo scriverla nella seguente forma

$$\partial_t \langle \hat{H}_S \rangle = P_S - \sum_\alpha (J_\alpha + P_\alpha), \qquad (1.23)$$

dove abbiamo posto $P_S = \langle \partial_t \hat{H}_S \rangle$, che rappresenta la potenza che entra nel sistema a causa di qualche azionamento classico che agisce sul sistema dall'esterno compiendo lavoro su di esso (o estraendolo) e rendendo \hat{H}_S dipendente dal tempo [1]. La (1.23) è il primo principio della termodinamica dal punto di vista microscopico.

Osserviamo in chiusura che i flussi di calore e particelle J_{α} e P_{α} sono stati qui definiti dal punto di vista dei reservoirs, a differenza della convenzione che si usa in termodinamica classica. Cioè essi sono positivi se entranti nei reservoirs e negativi se entranti nel sistema *S*, cosa che giustifica la presenza del segno meno nella (1.23).

1.3 Entropia e secondo principio.

Il primo principio fornisce il bilancio dei flussi di energia tra il sistema e i reservoirs in termini delle correnti di calore *J* e di particelle *P*. Per conoscere esplicitamente come questi due termini descrivono gli scambi di energia tra le varie parti di uno specifico sistema è necessario conoscere l'evoluzione del sistema stesso. In maniera generale, la direzione nella quale va l'evoluzione di un sistema termodinamico è descritta dal secondo principio ed è posta in termini matematici tramite l'introduzione del concetto di *entropia*. Prima di ricavare il secondo principio in tali termini dal punto di vista quantistico, è necessario soffermarci sul legame tra entropia e informazione.

1.3.1 Entropia e informazione.

Dal punto di vista della teoria classica dell'informazione lo strumento chiave per descrivere l'informazione è l'*entropia di Shannon*. Supponiamo di apprendere il valore di una certa variabile casuale X. L'entropia di Shannon associata a X è interpretabile nei due modi seguenti: come la quantità di informazione che acquisiamo, in media, *dopo* aver appreso il valore di X oppure come misura dell'incertezza riguardo a X prima di saperne il valore. L'entropia dipende solo dalle probabilità associate ai possibili valori di una certa variabile, ma non dipende dai valori stessi che essa può assumere. L'entropia di Shannon associata a X espressa come funzione delle probabilità dei possibili esiti $p_1, ..., p_n$ è definita da

$$H(X) \equiv H(p_{1,\dots}, p_n) = -\sum_j p_j \log_2(p_j) \ge 0.$$
(1.24)

Il risultato (1.24) è noto come *teorema di codifica senza rumore di Shannon* (primo teorema di Shannon), esso quantifica le risorse necessarie per immagazzinare l'informazione in termini di bits. Scambiare il logaritmo in base due con il logaritmo naturale corrisponde a quantificare l'informazione in nats. Osserviamo che il caso in cui $p_i = 0$ potrebbe creare problemi, ma eventi impossibili non possono contribuire all'entropia per cui assumiamo $0 \log 0 \equiv 0 = \lim_{x \to 0} x \log x$.

Un altro strumento utile è l'*entropia relativa* che misura la *vicinanza* di due distribuzioni di probabilità $p(x) \in q(x)$ sullo stesso insieme di variabili X, questa è data da

$$H[p(x)][q(x)] \equiv -H(X) - p(x)\log_2 q(x) = \sum_j p_j \log_2 \frac{p_j}{q_j},$$
 (1.25)

il motivo per cui l'entropia relativa è interpretabile come misura della vicinanza di due distribuzioni è dato da un teorema che afferma che $H[p(x)][q(x)] \ge 0$, che è nota come *divergenza di Kullback-Leibler*, con l'uguaglianza che si verifica se e solo se $p(x) = q(x) \forall x$. Così, se p(x) rappresenta la vera distribuzione di probabilità associata all'insieme X e q(x) una distribuzione usata per descriverlo, l'entropia relativa ci dà una misura dell'informazione che si perde quando il sistema è descritto da q(x).

L'entropia di Shannon quantifica dunque l'incertezza associata ad una distribuzione di probabilità classica. Gli stati quantistici di un sistema sono descritti in modo simile sostituendo alle distribuzioni di probabilità gli operatori densità, per cui possiamo definire l'analogo quantistico dell'entropia di Shannon, che è l'*entropia di Von Neumann*, come segue

$$S_{VN}[\hat{\rho}] \equiv -Tr\{\hat{\rho}\ln\hat{\rho}\} = -\sum_{j} p_{j}\ln p_{j} \ge 0, \qquad (1.26)$$

dove p_j sono gli autovalori di $\hat{\rho}$ e vale la stessa assunzione fatta in precedenza al caso $p_j = 0$. L'entropia di Von Neumann rappresenta così la quantità media di informazione che si ottiene osservando in quale autostato di $\hat{\rho}$ si trova il sistema o, alternativamente, quantifica la nostra mancanza di conoscenza dello stato del sistema prima dell'osservazione, essa rappresenta l'estensione standard del concetto di entropia al regime quantistico.

L'estensione del concetto di entropia al regime quantistico tramite l'entropia di Von Neumann ha giustificazioni più profonde della semplice analogia con l'entropia di Shannon. È infatti possibile mostrare come la (1.26) rappresenta una definizione del tutto generale di entropia che si applica ad una qualsiasi distribuzione statistica di stati quantistici definita da un arbitrario operatore densità $\hat{\rho}$, che si trovi o meno all'equilibrio. Innanzitutto, tale definizione si confà all'idea intuitiva di entropia come misura del disordine. Se infatti consideriamo una base $|\chi_j\rangle$ in cui $\hat{\rho}$ è diagonale, in questa base l'entropia di Von Neumann è esplicitata dal terzo membro della (1.26), calcolando S_{VN} per la distribuzione più ordinata, cioè uno stato puro $(p_j = \delta_{jk})$, otteniamo $S_{VN} = 0$, mentre S_{VN} aumenta quando ci sono più stati con probabilità diversa da zero. Per una distribuzione completamente casuale di un numero Γ di stati equamente probabili, con probabilità $p_i = 1/\Gamma$, otteniamo

$$S_{VN} = -\sum_{i=1}^{\Gamma} \left[\frac{1}{\Gamma} \ln \left(\frac{1}{\Gamma} \right) \right] = \ln \Gamma,$$

potendo concludere che l'entropia è una misura logaritmica del numero di stati a cui il sistema accede. È inoltre possibile dimostrare che la $\hat{\rho}$ che massimizza la (1.26), considerando a fattore k_B , è proprio l'operatore densità di Gibbs-Boltzmann, $\hat{\rho}_{GB}$, dell'ensemble canonico di equilibrio, dato dalla (A.2), ad energia interna U volume V e numero di particelle N assegnati. È facile verificare così che l'entropia di Von Neumann di $\hat{\rho}_{GB}$ consente di ottenere la tipica connessione, che si ha all'equilibrio, tra entropia e statistica, ovvero

$$S_{VN}[\hat{\rho}_{GB}] = \frac{U}{T} + k_B \ln Z,$$

si può inoltre dimostrare che qualunque generico operatore densità $\hat{\rho}_{gen}$, che rispetti i vincoli su U, V ed N produce un'entropia di Von Neumann minore di $S_{VN}[\hat{\rho}_{GB}]$ e, poiché ogni sistema isolato evolve spontaneamente verso l'equilibrio, questo risultato di massima entropia mostra la coerenza della fisica statistica con il secondo principio della termodinamica. In questo modo dall'entropia di Von Neumann è possibile derivare la teoria degli ensemble e mostrare la loro connessione con la termodinamica [4].

Una proprietà dell'entropia di Von Neumann che utilizzeremo è che essa non varia sotto trasformazione unitaria. Infatti, scrivendo gli operatori densità nella forma (1.3) si ha

$$\hat{\rho}(0) = \sum_{i} p_{i} |\psi_{i}\rangle \langle \psi_{i}|, \qquad \qquad \ln \hat{\rho}(0) = \sum_{i} \ln(p_{i}) |\psi_{i}\rangle \langle \psi_{i}|,$$

da cui risulta

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{i} p_{i} \widehat{U}(t) |\psi_{i}\rangle \langle \psi_{i} | \widehat{U}^{\dagger}(t), \qquad \ln \hat{\rho}(t) = \sum_{i} \ln(p_{i}) \widehat{U}(t) |\psi_{i}\rangle \langle \psi_{i} | \widehat{U}^{\dagger}(t).$$

Per cui, supponendo \hat{U} unitario si ha che

$$S_{VN}[\hat{\rho}(t)] = -Tr\{\hat{\rho}(t)\ln\hat{\rho}(t)\}$$

$$= -\sum_{r} \langle \psi_{r}| \left(\sum_{i} p_{i} \hat{U}(t) |\psi_{i}\rangle \langle \psi_{i}| \hat{U}^{\dagger}(t) \sum_{j} \ln(p_{j}) \hat{U}(t) |\psi_{j}\rangle \langle \psi_{j}| \hat{U}^{\dagger}(t) \right) |\psi_{r}\rangle$$

$$= -\sum_{r} \left(\sum_{i} p_{i} \delta_{ri} \langle \psi_{i}| \hat{U}^{\dagger}(t) \sum_{j} \ln(p_{j}) \hat{U}(t) |\psi_{j}\rangle \delta_{rj} \right)$$

$$= -\sum_{r} p_r \ln(p_r) \langle \psi_r | \widehat{U}^{\dagger}(t) \widehat{U}(t) | \psi_r \rangle = -\sum_{r} p_r \ln(p_r) = S_{VN}[\widehat{\rho}(0)]$$

da cui risulta che

$$\partial_t S_{VN}[\hat{\rho}] = -\partial_t Tr\{\hat{\rho}(t)\ln\hat{\rho}(t)\} = 0.$$
(1.27)

Un'ulteriore mancanza di informazione può essere dovuta al fatto di non essere in grado di descrivere il sistema quantistico con il suo vero operatore densità. Supponendo che $\hat{\rho}$ sia il vero operatore densità ma che noi fossimo in grado di darne una descrizione approssimata tramite un operatore densità $\hat{\sigma}$ questa nostra mancanza di conoscenza può essere quantificata dall'*entropia quantistica relativa* estendendo la (1.25):

$$S[\hat{\rho}][\hat{\sigma}] = \operatorname{Tr}\{\hat{\rho}\ln\hat{\rho} - \hat{\rho}\ln\hat{\sigma}\} = -S_{VN}[\hat{\rho}] - \operatorname{Tr}\{\hat{\rho}\ln\hat{\sigma}\} \ge 0,$$
(1.28)

dove la disuguaglianza (1.28) è dimostrata essere vera qualunque sia l'operatore densità $\hat{\sigma}$ e l'uguaglianza si ottiene se e solo se $\hat{\sigma} = \hat{\rho}$ [1].

1.3.2 Il secondo principio della termodinamica

L'estensione standard dell'entropia al regime quantistico è l'entropia di Von Neumann. Tuttavia, l'entropia di Von Neumann dell'operatore densità totale del sistema non può dirci nulla su come l'energia fluisce tra sistema e reservoirs in quanto $\hat{\rho}_{tot}$ descrive un sistema chiuso, la cui evoluzione è unitaria, e quindi dalla (1.27) la variazione della sua entropia di Von Neumann è nulla. Ma una *descrizione vera* del sistema, data dalla $\hat{\rho}_{tot}$, nel nostro caso non è comunque ottenibile, in quanto è impossibile tener conto in maniera esatta dei gradi di libertà dei bagni. Per i nostri scopi la descrizione del sistema che vogliamo considerare è una *descrizione efficace* data dal seguente stato a prodotto

Descrizione efficace:
$$\hat{\rho}_{S}(t) \bigotimes_{\alpha} \hat{\tau}_{\beta_{\alpha}\mu_{\alpha}}$$
 (1.29)

Tale descrizione è basata sull'*equilibrio termico locale* in cui i reservoirs durante l'evoluzione del sistema complessivo sono considerati sempre all'equilibrio termodinamico, a temperatura T_{α} e potenziale chimico μ_{α} fissati, quindi nello stato termico $\hat{\tau}_{\beta_{\alpha}\mu_{\alpha}}$ definito dalla (A.3). Lo stato di *S* è invece descritto dall'operatore densità ridotto $\hat{\rho}_{S}(t) = Tr_{\bar{S}}\{\hat{\rho}_{tot}\}$, dove la traccia è fatta sui gradi di libertà del resto dell'universo. La descrizione efficace contiene così tutte le informazioni sul sistema ma trascura qualsiasi modifica dei reservoirs nonché le correlazioni tra sistema e reservoirs.

Una tale descrizione ha una sua giustificazione anche da un punto di vista sperimentale, in quanto nell'ingegnerizzazione di un tale sistema si potrebbe avere il controllo solo sui gradi di libertà microscopici del sistema *S*.

L'informazione che si perde quando si descrive il sistema con la descrizione efficace invece che con la descrizione vera è data dall'entropia quantistica relativa che, considerando la (1.28) e la (A.3), è data da

$$S[\hat{\rho}_{tot}][\hat{\rho}_S \otimes_\alpha \hat{\tau}_{\beta_\alpha \mu_\alpha}] = S_{VN}[\hat{\rho}_S] + \sum_\alpha \beta_\alpha \langle \hat{H}_\alpha - \mu_\alpha \hat{N}_\alpha \rangle + \sum_\alpha \ln Z_\alpha - S_{VN}[\hat{\rho}_{tot}]. \quad (1.30)$$

Supponiamo ora che il sistema complessivo nello stato iniziale si trovi veramente in uno stato a prodotto della forma (1.29):

$$\hat{\rho}_{tot}(0) = \hat{\rho}_{S}(0) \bigotimes_{\alpha} \hat{\tau}_{\beta_{\alpha}\mu_{\alpha'}}$$
(1.31)

durante l'evoluzione il sistema si correlerà ai bagni e l'entropia del sistema complessivo aumenterà. La nostra descrizione efficace, seppur vera nello stato iniziale, non lo sarà più durante l'evoluzione del sistema e questa mancanza di informazione è quantificata dall'entropia quantistica relativa che assume così il significato di aumento dell'entropia dell'universo. Così se lo stato iniziale del sistema è nella forma (1.31) la (1.30) può essere scritta come

$$\Delta S(t) = S[\hat{\rho}_{tot}] \Big[\hat{\rho}_S(t) \bigotimes_{\alpha} \hat{\tau}_{\beta_{\alpha}\mu_{\alpha}} \Big] = S_{VN}[\hat{\rho}_S(t)] - S_{VN}[\hat{\rho}_S(0)] + \frac{1}{k_B} \sum_{\alpha} \frac{Q_{\alpha}}{T_{\alpha}}, \quad (1.32)$$

dove abbiamo definito il calore come

$$Q_{\alpha} = Tr\{(\hat{H}_{\alpha} - \mu_{\alpha}\hat{N}_{\alpha})\,\hat{\rho}_{tot}(t)\} - Tr\{(\hat{H}_{\alpha} - \mu_{\alpha}\hat{N}_{\alpha})\,\hat{\rho}_{tot}(0)\}.$$
(1.33)

Poiché è espressa in termini di entropia quantistica relativa abbiamo che

$$\Delta S(t) \ge 0. \tag{1.34}$$

Le (1.32) e (1.34) sono la formulazione matematica del secondo principio dal punto di vista quantistico.

Dalla (1.33) notiamo come la definizione di calore è legata al concetto di corrente di calore J_{α} che abbiamo definito con la (1.15). Nel definire J_{α} abbiamo supposto che svolgesse lo stesso ruolo del dQ della termodinamica classica e qui il Q_{α} lo definiamo come differenza tra il valor medio dell'operatore $\hat{H}_{\alpha} - \mu_{\alpha}\hat{N}_{\alpha}$ valutato al tempo t e al tempo t = 0. La definizione di calore tramite questa differenza implica che il calore dipende dalla specifica evoluzione dinamica del sistema, perciò non è possibile definirlo come il valor medio di un certo operatore ad un istante di tempo ma come differenza di valori medi di un operatore a tempi differenti, questo trova analogia al caso classico in quanto il dQ della termodinamica classica, in generale, non è un differenziale esatto. L'analogia tra J_{α} e il dQ della termodinamica classica diventerà ancora più forte con l'introduzione del rate di produzione entropico.

Derivando rispetto al tempo la (1.32) possiamo definire il rate di produzione entropico

$$\Sigma \equiv \partial_t S[\hat{\rho}_{tot}] \Big[\hat{\rho}_S \bigotimes_{\alpha} \hat{\tau}_{\beta_{\alpha}\mu_{\alpha}} \Big] = \partial_t S_{VN}[\hat{\rho}_S] + \frac{1}{k_B} \sum_{\alpha} \frac{J_{\alpha}}{T_{\alpha}}.$$
 (1.35)

Esso può essere interpretato come la quantità di informazione persa dalla nostra descrizione dell'equilibrio locale, a causa dell'accumulo di correlazioni tra il sistema e il bagno nonché delle modifiche che avvengono ai reservoirs. La (1.35) motiva anche l'interpretazione di J_{α} come un flusso di calore in modo tale che la produzione di entropia associata al bagno α è data dalla solita espressione dS = dQ / T per i reservoirs che rimangono in equilibrio termico durante l'interazione col sistema, effettuando una trasformazione reversibile. Ciò fisicamente può essere visto considerando che il reservoir scambia energia e particelle con il sistema ma ogni volta che una particella entra nel reservoir esso si ritermalizza immediatamente

assumendo un valore leggermente più alto per $\langle \hat{N} \rangle$ e per $\langle \hat{H} \rangle$ tali da comportare piccole deviazioni di β_t e μ_t dai valori β e μ del reservoir all'equilibrio. In tali condizioni si può dimostrare che [1]

$$\partial_t S_{VN} \left[\, \hat{\tau}_{\beta_t \mu_t} \right] = \beta \, \partial_t \left\langle \hat{H} - \mu \, \hat{N} \right\rangle = \frac{J}{k_B T}. \tag{1.36}$$

Avendo esplicitato il rate di produzione entropico del reservoir tramite la (1.36) considerando la (1.32) e (1.36) possiamo notare che l'entropia, come qui l'abbiamo definita, conserva l'additività, ovvero la variazione dell'entropia dell'universo è la somma della variazione di entropia del sistema e dell'ambiente, ciò porterebbe a concludere che l'entropia dell'universo non può mai diminuire. Questa possibile formulazione del secondo principio l'abbiamo ricavata assumendo che inizialmente il sistema e l'ambiente fossero non correlati, negli istanti successivi sistema e ambiente interagiscono correlandosi, comportando che l'entropia totale sia effettivamente crescente. Questa formulazione è vera per tempi piccoli ma non è detto che sia vera per tempi successivi in quanto non è garantito che Σ sia sempre positivo. La nostra descrizione efficace si basa infatti sul fatto che abbiamo informazione solo sul sistema S e che tale informazione all'istante t + dt dipende solo dallo stato del sistema al tempo t e non dagli istanti precedenti a t, in questo modo stiamo trascurando le correlazioni tra sistema e ambiente con conseguente perdita di informazione e aumento di entropia. Ma l'informazione sugli stati del sistema precedenti a t è codificata nell'entanglement tra il sistema e l'ambiente e se l'ambiente conserva temporaneamente memoria di questa informazione può trasferirla indietro al sistema comportando così la dipendenza dello stato ridotto del sistema al tempo t + dt anche dagli istanti precedenti a t, in particolare dall'istante iniziale t_0 in cui abbiamo supposto che il sistema complessivo si trovi nella forma (1.31), comportando così una produzione di entropia negativa.

Il punto chiave è che è necessario avere una separazione netta tra il tempo tipico di correlazione e la scala temporale dell'evoluzione del sistema che vogliamo seguire. Una tale dinamica è detta *markoviana* e, come vedremo nel capitolo successivo, essa descrive la dinamica in cui il sistema si accoppia debolmente a bagni infinitamente grandi e senza memoria, in queste circostanze vedremo che nessuna osservabile dipende dal tempo t_0 in cui assumiamo che sistema e reservoirs non siano correlati e una volta che il sistema si accoppia al bagno l'informazione è irrimediabilmente persa. Questo assicura che $\Sigma \ge 0$ a tutti gli istanti di tempo e suggerisce il seguente quadro descrittivo: In realtà lo stato del sistema complessivo non si fattorizza mai nella forma (1.31), tuttavia ad ogni istante di tempo è molto vicino ad esso per cui possiamo assumere che si trovi in tale forma. Tuttavia, una volta che fissiamo che lo stato sia in tale forma per un dato tempo dobbiamo consentire che ci siano piccole deviazioni da questa forma, queste deviazioni codificano i flussi di energia e determinano la produzione di entropia secondo l'equazione (1.35) [1].

Capitolo 2

Master equation markoviana

In questo capitolo descriviamo l'evoluzione dello stato ridotto di un sistema quantistico aperto tramite le master equations markoviane. La markovianità consente di descrivere l'evoluzione di un sistema senza tenere conto degli effetti di memoria dell'ambiente a cui è accoppiato, permettendo di considerare la dinamica del sistema dissipativa. L'evoluzione markoviana del sistema risulta in un rate di produzione entropico $\Sigma \ge 0$ a tutti gli istanti di tempo ed il primo e secondo principio della termodinamica, definiti nel capitolo precedente, sono rispettati. Nel primo paragrafo di questo capitolo esponiamo il formalismo matematico con cui viene descritta l'evoluzione di un sistema quantistico aperto, osservando che nell'ipotesi di markovianità tale evoluzione può essere descritta in termini di un'equazione differenziale che risulta essere una master equation markoviana quando può essere posta in una particolare forma nota come forma di Lindblad. Nel secondo paragrafo discuteremo le approssimazioni di Born-Markov, che rappresentano le ipotesi fisiche necessarie perché la dinamica di un sistema aperto possa essere considerata markoviana. Infine, nel terzo paragrafo, considereremo una classe particolare di sistemi, noti come sistemi monocomponente, per i quali le approssimazioni di Born-Markov sono sufficienti per ottenere una master equation nella forma di Lindblad.

2.1 Evoluzione markoviana per sistemi quantistici aperti

Nella trattazione matematica dell'evoluzione dinamica dei *sistemi quantistici aperti* si utilizza spesso il formalismo delle *UDMs (universal dynamic maps)*, anche note come operazioni quantistiche. Una *UDM* è una mappa lineare e positiva che mappa operatori densità in altri operatori densità, in formule

$$\hat{\rho}' = \Gamma(\hat{\rho}),\tag{2.1}$$

dove $\hat{\rho}$ è lo stato iniziale prima del processo di evoluzione e $\Gamma(\hat{\rho})$ è lo stato finale. Nella sua forma più generale una *UDM* può essere scritta come

$$\Gamma(\hat{\rho}) = \sum_{j} \hat{K}_{j} \,\hat{\rho} \,\hat{K}_{j}^{\dagger}, \qquad \sum_{j} \hat{K}_{j} \hat{K}_{j}^{\dagger} = 1.$$
^(2.2)

Una *UDM* descrive quindi la dinamica di un processo che avviene sul sistema che inizialmente si trova nello stato $\hat{\rho}$. Due semplici esempi di *UDM* sono le trasformazioni unitarie e le misure, per le quali rispettivamente si ha $\Gamma(\hat{\rho}) = \hat{U} \hat{\rho} \hat{U}^{\dagger} e \Gamma_m(\hat{\rho}) = \hat{P}_m \hat{\rho} \hat{P}_m^{\dagger}$.

Dai postulati della meccanica quantistica sappiamo che la dinamica di un sistema chiuso è descritta da una trasformazione unitaria. Un metodo naturale per descrivere la dinamica di un sistema aperto S è quello di considerarlo accoppiato all'ambiente A con il quale forma un sistema chiuso. Supponiamo che il sistema *S* si trovi inizialmente in uno stato $\hat{\rho}_s(0)$, in generale lo stato finale del sistema, $\Gamma(\hat{\rho}_s(0))$, potrebbe non essere correlato allo stato iniziale tramite una trasformazione unitaria a causa dell'interazione con l'ambiente. Consideriamo allora l'insieme complessivo sistema-ambiente e supponiamo che il suo stato iniziale sia dato dal prodotto tensore $\hat{\rho}_s(0) \otimes \hat{\rho}_A$, dopo la trasformazione unitaria *U* sul sistema complessivo effettuiamo la traccia parziale sull'ambiente, per ottenere lo stato del sistema *S*:

$$\hat{\rho}_s(t) = \Gamma(\hat{\rho}_s(0)) = Tr_A \{ U(\hat{\rho}_s(0) \otimes \hat{\rho}_A) U^{\dagger} \}, \qquad (2.3)$$

così $\hat{\rho}_s(t)$ rappresenta l'evoluto di $\hat{\rho}_s(0)$ tramite l'applicazione dell'operazione quantistica Γ definita dalla (2.2). L'evoluzione di *S*, in generale, non risulta più unitaria e da ciò ne consegue che stati puri possono evolvere in stati misti, un fenomeno che prende il nome di *decoerenza*[5].

Il formalismo delle *UDM* ci fornisce un metodo per descrivere l'evoluzione degli operatori densità di sistemi aperti nello stesso modo in cui le trasformazioni unitarie forniscono una descrizione dell'evoluzione dei sistemi chiusi. Nel caso di sistemi chiusi, il sistema viene caratterizzato da un operatore Hamiltoniano che descrive l'evoluzione temporale su intervalli di tempo infinitesimi. La dinamica viene descritta da un'equazione differenziale, l'equazione di Schrödinger o l'equazione di Liouville, che può essere integrata per calcolare l'evoluzione su intervalli di tempo finiti.

In maniera analoga è spesso possibile descrivere, almeno in buona approssimazione, l'evoluzione, non necessariamente unitaria, degli operatori densità di sistemi aperti tramite un'equazione differenziale. Questa descrizione è sicuramente possibile nel caso in cui l'evoluzione temporale del sistema risulta *markoviana*.

Un *processo markoviano* è un processo in cui la probabilità che il sistema passi in un determinato stato dipende *solo* dallo stato del sistema all'istante immediatamente precedente e non da *come* si è giunti a questo stato. In termini più formali, un sistema obbedisce all'evoluzione temporale markoviana se è descritto da una *UDM divisibile*, cioè

$$\hat{\rho}_S(t) = \Gamma(t, t_0)\hat{\rho}_S = \Gamma(t, t_1)\Gamma(t_1, t_0)\hat{\rho}_S, \qquad (2.4)$$

per ogni tempo intermedio t_1 . La divisibilità della dinamica di *S*, resa formale dalla (2.4), indica che l'ambiente tende a dissipare in maniera irreversibile l'informazione che gli viene ceduta dal sistema, così ogni eccitazione che *S* disperde nell'ambiente è insignificante rispetto alla dinamica dei bagni termici a cui è accoppiato, i quali si ripresentano ad *S* allo stesso modo in ogni istante. La dinamica markoviana è perciò una dinamica tipicamente dissipativa.

In realtà la definizione di markovianità data dalla (2.4) è spesso utilizzata in letteratura in senso debole, in quanto la markovianità in senso stretto implica che la trasformazione dinamica debba essere *omogenea*, oltre che divisibile. Un processo dinamico è *omogeneo nel tempo* se la *UDM* che lo descrive non dipende dal tempo iniziale t_0 e da quello finale t, ma solamente dalla differenza $\tau = t - t_0$, in formule

$$\Gamma(t, t_0) = \Gamma(t - t_0, 0) \equiv \Gamma(\tau).$$
(2.5)

Se le proprietà (2.4) e (2.5) sono soddisfatte per ogni *t* la famiglia di mappe $UDM \{\Gamma(t) | t \ge 0\}$ forma un *semigruppo* che rappresenta l'evoluzione del sistema. Un'importantissima proprietà che soddisfano queste mappe è che per esse può essere sempre trovato un generatore limitato indipendente dal tempo \mathcal{L} tale che la mappa di evoluzione si possa scrivere come

$$\Gamma(t, t_0)\hat{\rho}_S = e^{\mathcal{L}(t-t_0)}\hat{\rho}_S \tag{2.6}$$

e che quindi sia possibile scrivere una master equation

$$\partial_t \hat{\rho}(t) = \mathcal{L} \hat{\rho}(t). \tag{2.7}$$

Nel 1956 Gorin, Kossakowski e Sudarshan, contemporaneamente a Lindblad, dimostrarono che la forma più generale per un tale generatore limitato \mathcal{L} è data da

$$\mathcal{L}\,\hat{\rho}(t) = -i\big[\hat{H},\hat{\rho}(t)\big] + \sum_{k} \gamma_k \left[\hat{V}_k\hat{\rho}\hat{V}_k^{\dagger} - \frac{1}{2}\{\hat{V}_k^{\dagger}\hat{V}_k,\hat{\rho}(t)\}\right],\tag{2.8}$$

dove \mathcal{L} è noto come *generatore lindbladiano*. Successivamente è stato dimostrato che è possibile scrivere una master equation della forma (2.7) anche nel caso di *UDM* divisibili che non formano un semigruppo, l'unica differenza sostanziale è che per esse il generatore lindbladiano assume una esplicita dipendenza dal tempo pur mantenendo la struttura formale dell'equazione (2.8). Si può così concludere che un'equazione differenziale è una master equation markoviana se e solo se essa può essere scritta nella forma

$$\partial_t \hat{\rho}(t) = -i \big[\hat{H}(t), \hat{\rho}(t) \big] + \sum_k \gamma_k(t) \Big[\hat{V}_k(t) \hat{\rho}(t) \hat{V}_k^{\dagger}(t) - \frac{1}{2} \big\{ \hat{V}_k^{\dagger} \hat{V}_k(t), \hat{\rho}(t) \big\} \Big], \quad (2.9)$$

dove $\hat{H}(t) \in \hat{V}_k(t)$ sono operatori dipendenti dal tempo, con $\hat{H}(t)$ autoaggiunto, e $\gamma_k(t) \ge 0$ per ogni k e per ogni tempo t. Con le parentesi graffe si è indicato l'anti-commutatore. La condizione (2.9) è dimostrata su [6]. La forma (2.9) della master equation è anche chiamata "*GKLS form*"[1], o *forma di Lindblad*.

2.2 Approssimazioni di Born-Markov

È nostro scopo ora individuare quali sono le ipotesi fisiche in cui la dinamica di un sistema aperto può essere considerata markoviana. In quel che segue non effettueremo la dimostrazione che porta alla forma lindbladiana (2.9) della master equation, discuteremo tuttavia le varie approssimazioni che sottintendono tale derivazione.

Nello scorso paragrafo abbiamo visto che è sempre possibile descrivere l'evoluzione dell'operatore densità $\hat{\rho}_s$ nello spazio di Hilbert \mathcal{H}_s considerandola come una evoluzione unitaria nello spazio di Hilbert $\mathcal{H}_s \otimes \mathcal{H}_A$, dove \mathcal{H}_A rappresenta lo spazio di Hilbert relativo all'ambiente. Ma il fatto che l'evoluzione in $\mathcal{H}_s \otimes \mathcal{H}_A$ possa essere descritta tramite l'equazione di Schrödinger non garantisce che l'evoluzione di $\hat{\rho}_s$ sia markoviana, in quanto la conoscenza di $\hat{\rho}_s(0)$ non basta come condizione iniziale per la nostra equazione differenziale: è necessario conoscere anche lo stato iniziale dell'ambiente. In generale, per un sistema aperto $\hat{\rho}_s(t + dt)$ dipende da $\hat{\rho}_s(t)$, ma anche da $\hat{\rho}_s$ in istanti di tempo precedenti in quanto l'ambiente conserva momentaneamente *memoria* dell'informazione ricevuta e può trasferirla indietro al sistema S, producendo *fluttuazioni* non-markoviane nel sistema. Ad eccezione del caso di evoluzione *coerente* (cioè unitaria), queste fluttuazioni sono inevitabili e non è possibile fare una descrizione esattamente markoviana del nostro sistema quantistico. Tuttavia, in molti casi la descrizione markoviana risulta un'ottima approssimazione. La derivazione della dinamica markoviana si basa su due approssimazioni fondamentali.

La prima è l'approssimazione di Born, che è composta da due ipotesi. La prima ipotesi è l'approssimazione di accoppiamento debole, con la quale si richiede che l'interazione tra il sistema aperto S e l'ambiente non sia in grado di cambiare in maniera apprezzabile l'ambiente durante il progredire dell'evoluzione. Questa ipotesi garantisce che l'ambiente si presenta al sistema S sempre nello stesso modo, ed è quindi una base concreta per ritenere trascurabili gli effetti di memoria. Poiché in questa situazione l'operatore densità dell'ambiente non dovrebbe cambiare in maniera apprezzabile, nell'approssimazione di Born si include, come seconda ipotesi, che l'operatore densità del sistema completo, per ogni tempo t, si possa scrivere nella forma $\hat{\rho}_{tot} \approx \hat{\rho}_S(t) \otimes \hat{\rho}_A$.

La seconda, e più cruciale, ipotesi è l'approssimazione di Markov, la quale richiede che ci sia una separazione netta tra il tempo di correlazione e la scala temporale dell'evoluzione che vogliamo seguire. In altre parole, se indichiamo con $(\Delta t)_A$ il tempo che l'ambiente impiega per disperdere completamente l'informazione ricevuta dal sistema, dopo il tempo $(\Delta t)_A$ possiamo considerare quell'informazione persa e trascurare la possibilità che possa tornare indietro per influenzare la successiva evoluzione del sistema. L'approssimazione di Markov consiste nel descrivere l'evoluzione del nostro sistema studiandone la dinamica ad intervalli di tempo prestabiliti $(\Delta t)_S \gg (\Delta t)_A$ entro i quali le fluttuazioni dovute all'ambiente si sono smorzate, ciò sostanzialmente è come osservare l'evoluzione del sistema con un filtro che taglia le alte frequenze, con $\omega \gg (\Delta t)_A^{-1}$. Se tale ipotesi è vera è possibile una descrizione del sistema approssimativamente markoviana. L'approssimazione markoviana è quindi utile se la scala temporale della dinamica che vogliamo osservare è lunga rispetto a $(\Delta t)_A$, osserviamo che questa condizione si applica spesso nella pratica, per esempio nella fisica atomica dove, in un range di temperatura $T \sim 10 \div 10^3 K$, si ha $(\Delta t)_A \sim \hbar/k_B T \sim 10^{-14} \div 10^{-12} s$ che è diversi ordini di grandezza più piccolo del tempo di vita tipico di uno stato atomico eccitato [7].

Nel ricavare un'equazione di evoluzione markoviana le ipotesi di Born e Markov vengono fatte entrambe e sono solitamente chiamate *approssimazioni di Born-Markov*.

Considerando il caso discusso nel capitolo precedente, di un sistema *S* accoppiato a più reservoirs descritto dall'hamiltoniano (1.15), è possibile derivare la master equation markoviana usando l'approccio dell'operatore di proiezione di Nakajima-Zwanzig [1]. Assumendo condizioni iniziali fattorizzate della forma (1.34) e le approssimazioni di Born-Markov, si arriva alla seguente equazione di evoluzione per lo stato ridotto del sistema

$$\partial_t \tilde{\rho}_s(t) = -\int_0^\infty ds \sum_\alpha Tr_{\bar{s}} \left\{ \left[\tilde{H}_{\alpha s}(t), \left[\tilde{H}_{\alpha s}(t-s), \tilde{\rho}_s(t) \otimes_\alpha \hat{\tau}_{\beta_\alpha \mu_\alpha} \right] \right] \right\}$$
(2.10)

che è scritta nella rappresentazione di interazione. L'equazione (2.10) è markoviana, cioè è locale nel tempo e non dipende esplicitamente dalle condizioni iniziali. Tuttavia, essa non è nella forma *GKLS* e non conserva la positività della matrice densità. Dalla (2.10) notiamo inoltre che sotto le approssimazioni di Born-Markov l'effetto indotto da diversi bagni è additivo.

La (2.10) può essere scritta in forma più esplicita esplicitando l'hamiltoniano di accoppiamento nella forma generale

$$\widehat{H}_{\alpha S} = \sum_{k} \widehat{S}_{\alpha,k} \otimes \widehat{B}_{\alpha,k} = \sum_{k} \widehat{S}^{\dagger}_{\alpha,k} \otimes \widehat{B}^{\dagger}_{\alpha,k}$$
(2.11)

dove per passare dal secondo al terzo membro abbiamo usato il fatto che $\hat{H}_{\alpha S}$ è hermitiano, seppur gli operatori del sistema, $\hat{S}_{\alpha,k}$, e del bagno, $\hat{B}_{\alpha,k}$, non sono necessariamente hermitiani. Inserendo la (2.11) nella (2.10), dopo un po' di passaggi algebrici, si trova

$$\partial_{t}\tilde{\rho}_{s}(t) = \sum_{\alpha} \sum_{k,k'} \int_{0}^{\infty} ds \{ C_{kk'}^{\alpha}(s) [\tilde{S}_{\alpha,k'}(t-s)\tilde{\rho}_{s}(t)\tilde{S}_{\alpha,k}^{\dagger}(t) - \tilde{S}_{\alpha,k}^{\dagger}(t)\tilde{S}_{\alpha,k'}(t-s)\tilde{S}_{\alpha,k'}^{\dagger}(t)] + C_{k,k'}^{\alpha}(-s) [\tilde{S}_{\alpha,k'}(t)\tilde{\rho}_{s}(t)\tilde{S}_{\alpha,k}^{\dagger}(t-s) - \tilde{\rho}_{s}(t)\tilde{S}_{\alpha,k}^{\dagger}(t-s)\tilde{S}_{\alpha,k'}(t)] \}$$

$$(2.12)$$

dove abbiamo introdotto le funzioni di correlazione del bagno

$$C^{\alpha}_{kk'}(s) = Tr\{\tilde{B}^{\dagger}_{\alpha,k}(s)\hat{B}_{\alpha,k'}\,\hat{\tau}_{\beta_{\alpha}\mu_{\alpha}}\}$$
(2.13)

e abbiamo usato $[C_{kk'}^{\alpha}(s)]^* = C_{k'k}^{\alpha}(-s)$. Queste funzioni di correlazione del bagno sono solitamente piccate attorno ad s = 0 e decadono su una scala temporale τ_B , che è l'intervallo di tempo $(\Delta t)_A$ entro il quale si smorzano le fluttuazioni sulla dinamica di *S* dovute al bagno. Se questa scala temporale è breve l'integranda nella (2.12) decade rapidamente e l'approssimazione di Markov è giustificata.

L'importanza che questa approssimazione sia fatta nella rappresentazione di interazione è dovuta al fatto che in questa rappresentazione $\tilde{\rho}_s$ varia lentamente. Nella rappresentazione di Schrödinger, invece, si può vedere che $\hat{\rho}_s$ tende ad oscillare con frequenze date dalle differenze degli autovalori di \hat{H}_s .

2.3 Sistemi mono-componente

Come accennato sopra, l'equazione (2.12) non è nella forma *GKLS* e quindi non garantisce la conservazione della positività dell'operatore densità. Cioè, per alcune condizioni iniziali e per alcune forme dell'Hamiltoniano, l'evoluzione temporale potrebbe risultare in operatori densità con autovalori negativi. Esiste tuttavia una classe importante di Hamiltoniani per i quali l'approssimazione di Born-Markov è sufficiente ad ottenere una master equation nella forma *GKLS* che conservi la positività. Tali sistemi sono da noi chiamati *sistemi mono-componente* [1].

Nell'ipotesi di hamiltoniano di sistema \hat{H}_S indipendente dal tempo, consideriamo un hamiltoniano di accoppiamento della forma (2.11) per il quale gli operatori del sistema soddisfano la condizione

$$\left[\hat{S}_{\alpha,k}, \hat{H}_s\right] = \omega_{\alpha,k} \hat{S}_{\alpha,k} \tag{2.14}$$

ciò significa che $\hat{S}_{\alpha,k}$ è un operatore a gradino che, quando agisce su un autostato di \hat{H}_s , restituisce un altro autostato di \hat{H}_s con energia ridotta della quantità $\omega_{\alpha,k}$. In questo caso, usando la formula di Baker-Campbell-Hausdorff, si può dimostrare che

$$\tilde{S}_{\alpha,k}(t) = e^{i\hat{H}_s t} \hat{S}_{\alpha,k} e^{-i\hat{H}_s t} = e^{-i\omega_{\alpha,k} t} \hat{S}_{\alpha,k}$$
(2.15)

Consideriamo inoltre la seguente restrizione sulle funzioni di correlazione del bagno

$$C_{kk'}^{\alpha}(s) \propto \delta_{k,k'}.$$
(2.16)

I sistemi per i quali sono soddisfatte le condizioni (2.14) e (2.16) sono detti *sistemi mono-componente*, in tale situazione la master equation (2.12) si riduce a

$$\partial_t \hat{\rho}_S(t) = -i [\hat{H}_s, \hat{\rho}_S] + \sum_{\alpha} \sum_k \left\{ \gamma_k^{\alpha} \left[\hat{S}_{\alpha,k} \hat{\rho}_S \hat{S}_{\alpha,k}^{\dagger} - \frac{1}{2} \{ \hat{S}_{\alpha,k}^{\dagger} \hat{S}_{\alpha,k}, \hat{\rho}_S \} \right] - i \Delta_k^{\alpha} [\hat{S}_{\alpha,k}^{\dagger} \hat{S}_{\alpha,k}, \hat{\rho}_S] \right\}$$
(2.17)

dove abbiamo introdotto

$$\gamma_k^{\alpha} = 2\operatorname{Re}\left\{\int_0^{\infty} ds \ e^{-i\omega_{\alpha,k} \ s} \ C_{kk'}^{\alpha}(s)\right\}$$
(2.18)

$$\Delta_k^{\alpha} = \operatorname{Im}\left\{\int_0^{\infty} ds \ e^{-i\omega_{\alpha,k} \, s} \ C_{kk'}^{\alpha}(s)\right\}$$
(2.19)

Poiché $\gamma_k^{\alpha} \ge 0$ (questo segue dal teorema di Bochners e dal fatto che γ può essere scritta come la trasformata di Fourier di una funzione definita positiva) la master equation (2.17) è nella forma *GKLS*, o forma di Lindblad, e quindi conserva la positività dell'operatore densità.

Dalla (2.17) notiamo che l'evoluzione dello stato ridotto del sistema S è divisa in due parti, di cui una descrive un'evoluzione unitaria, data dal super operatore

$$\mathcal{U}(\hat{\rho}_{s}(t)) = -i[\hat{H}_{s} + \hat{H}_{LS}, \hat{\rho}_{s}(t)]$$
(2.20)

l'altra descrive la dissipazione dovuta alla dinamica markoviana, data dal super operatore

$$\mathcal{D}(\hat{\rho}_{s}(t)) = \sum_{\alpha} \sum_{k} \left\{ \gamma_{k}^{\alpha} \left[\hat{S}_{\alpha,k} \hat{\rho}_{s} \hat{S}_{\alpha,k}^{\dagger} - \frac{1}{2} \{ \hat{S}_{\alpha,k}^{\dagger} \hat{S}_{\alpha,k}, \hat{\rho}_{s} \} \right] \right\}.$$
(2.21)

Nella (2.20) abbiamo definito l'operatore $\hat{H}_{LS} = \sum_{\alpha} \sum_{k} \Delta_{k}^{\alpha} \hat{S}_{\alpha,k}^{\dagger} \hat{S}_{\alpha,k}$, esso è un operatore hermitiano che commuta con \hat{H}_{s} e viene chiamato *Hamiltoniano di Lamb shift*, perciò l'ultimo termine della (2.17) rappresenta semplicemente una modifica all'hamiltoniano di *S* che rinormalizza i livelli energetici. Questo termine è spesso trascurato [1].

Capitolo 3

Sistemi mono-componente a frequenza singola

In questo capitolo consideriamo sistemi mono-componente a singola frequenza ω . Sistemi che soddisfano tali caratteristiche possono essere un singolo quantum dot, un qubit o un oscillatore armonico. Tra questi consideriamo, nel secondo e nel terzo paragrafo, il caso semplice di un *quantum dot spinless a singolo livello* fermionico accoppiato per effetto tunnel ad uno o due bagni fermionici. In queste situazioni di accoppiamento, verificheremo che nell'ipotesi di evoluzione markoviana il primo e il secondo principio della termodinamica, come definiti nel primo capitolo, sono rispettati. Nel primo caso osserveremo la termalizzazione del sistema, il quale si porterà in uno stato stazionario di equilibrio assumendo la temperatura e il potenziale chimico del bagno, in analogia a quanto avviene macroscopicamente per un sistema accoppiato ad un termostato. Nel secondo caso osserveremo che si raggiungerà uno stato stazionario di non equilibrio nel quale saranno ancora presenti flussi di calore tra il sistema e i bagni. Questo secondo caso è di grande interesse per la realizzazione di un motore termico a quantum dot, che converta questi flussi di calore in lavoro. Nel terzo paragrafo, infatti, studieremo l'efficienza di questo motore in funzione della potenza erogata per confrontarla poi, nell'ultimo paragrafo, con i valori sperimentali trovati in [8].

3.1 Fermioni non interagenti

Nel seguito consideriamo i bagni come sistemi di fermioni non interagenti ad infiniti gradi di libertà quantistici, esprimendo gli operatori in seconda quantizzazione. Un sistema di fermioni non interagenti è descritto dall'Hamiltoniano e dall'operatore numero seguenti

$$\widehat{H} = \sum_{k} \varepsilon_{k} \hat{c}_{k}^{\dagger} \hat{c}_{k}, \qquad \qquad \widehat{N} = \sum_{k} \hat{c}_{k}^{\dagger} \hat{c}_{k}, \qquad (3.1)$$

dove \hat{c}_k è l'operatore che distrugge una particella nello stato k e \hat{c}_k^{\dagger} è il suo aggiunto che crea una particella nello stato k. Essi soddisfano le seguenti relazioni di anti-commutazione

$$\{\hat{c}_k, \hat{c}_q^{\dagger}\} = \delta_{kq}, \qquad \{\hat{c}_k, \hat{c}_q\} = \{\hat{c}_k^{\dagger}, \hat{c}_q^{\dagger}\} = 0. \qquad (3.2)$$

In uno stato termico, descritto dall'equazione (1.14), il numero medio di particelle che si trovano nello stato k è dato dalla distribuzione di Fermi-Dirac:

$$Tr\{\hat{c}_k^{\dagger}\hat{c}_k\hat{\tau}_{\beta,\mu}\} = n_F(\varepsilon_k) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1}.$$
(3.3)

3.2 Accoppiamento a singolo bagno

Consideriamo dapprima il caso in cui il nostro sistema quantistico, cioè un quantum dot spinless a singolo livello, è accoppiato ad un solo bagno fermionico. L'hamiltoniano del sistema complessivo è dato da

$$\widehat{H}_{tot} = \widehat{H}_S + \widehat{H}_B + \widehat{H}_{BS}, \qquad (3.4)$$

dove \hat{H}_S , \hat{H}_B , e \hat{H}_{BS} sono rispettivamente l'hamiltoniano del sistema, del bagno e dell'accoppiamento, che in seconda quantizzazine sono espressi come

$$\widehat{H}_{s} = \varepsilon_{d} \widehat{d}^{\dagger} \widehat{d}, \qquad \widehat{H}_{B} = \sum_{q} \varepsilon_{q} \widehat{c}_{q}^{\dagger} \widehat{c}_{q}, \qquad \widehat{H}_{BS} = \widehat{d} \sum_{q} g_{q} \widehat{c}_{q}^{\dagger} - \widehat{d}^{\dagger} \sum_{q} g_{q}^{*} \widehat{c}_{q}, \qquad (3.5)$$

in cui $\hat{d}^{\dagger} e \hat{d}$ sono rispettivamente gli operatori di creazione e distruzione del sistema, $\hat{c}_q^{\dagger} e \hat{c}_q$ sono gli operatori di creazione e distruzione sul livello q del bagno, dove g_q è il termine di accoppiamento tra il livello del dot ed il livello q del bagno, che nell'ipotesi di accoppiamento debole è un termine piccolo trattato al secondo ordine perturbativo. È inoltre facile dimostrare che

$$\left[\hat{d}, \hat{H}_s\right] = \varepsilon_d \hat{d}, \qquad \qquad \left[\hat{d}^\dagger, \hat{H}_s\right] = -\varepsilon_d \hat{d}^\dagger. \tag{3.6}$$

Dalla forma di \hat{H}_s si evince che il dot ha energia 0 quando è vuoto ed energia ε_d quando è occupato. Per quanto riguarda il bagno, alle temperature considerate saranno accessibili solo i gradi di libertà traslazionali e poiché stiamo considerando fermioni non interagenti \hat{H}_B ha la forma di un'energia cinetica in seconda quantizzazione, data dalla somma dei contributi di tunneling di singola particella. L'hamiltoniano dell'accoppiamento \hat{H}_{BS} è invece formato da due termini di cui il primo rappresenta la distruzione di un elettrone sul dot e la creazione nel bagno, il secondo termine rappresenta il processo inverso ovvero la creazione di un elettrone sul dot e la sua distruzione nel bagno, entrambi questi processi devono essere presenti in quanto anche nell'accoppiamento deve essere garantita la conservazione del numero di particelle, gli operatori che descrivono questi processi sono uno l'aggiunto dell'altro assicurando l'hermitianità di \hat{H}_{BS} . In tal modo l'hamiltoniana dell'accoppiamento \hat{H}_{BS} è nella forma data dall'equazione (2.11) con gli operatori del sistema e del bagno che sono dati da

$$\hat{S}_0 = \hat{d},$$
 $\hat{S}_1 = \hat{d}^{\dagger},$ $\hat{B}_0 = \sum_q g_q \hat{c}_q^{\dagger},$ $\hat{B}_1 = \sum_q g_q^* \hat{c}_q.$ (3.7)

Consideriamo ora un'evoluzione del sistema di tipo markoviano. Al fine di descrivere tale evoluzione tramite l'equazione di Lindblad (2.17), verifichiamo che siano soddisfatte le condizioni (2.14) e (2.16). La condizione (2.14) segue banalmente dalle (3.6) e dalle definizioni (3.7) degli operatori del sistema. Dalla (2.15) gli operatori del bagno possono essere scritti nella rappresentazione di interazione come segue

$$\tilde{B}_0(t) = \sum_q g_q e^{i\varepsilon_q t} \hat{c}_q^{\dagger}, \qquad \qquad \tilde{B}_1 = \sum_q g_q^* e^{-i\varepsilon_q t} \hat{c}_q, \qquad (3.8)$$

da cui è possibile mostrare che

$$C_{k,k'}(t) = \delta_{kk'}C_k(t). \tag{3.9}$$

Ciò assicura la validità della (2.16), per cui è possibile descrivere l'evoluzione del sistema tramite la (2.17).

Considerando la (2.13) e le (3.8), le funzioni di correlazione del bagno possono essere scritte in maniera esplicita come

$$C_{1,1}(t) = \sum_{q} e^{i\varepsilon_{q}t} |g_{q}|^{2} n_{F}(\varepsilon_{q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \ e^{i\omega t} \rho(\omega) n_{F}(\omega), \qquad (3.10)$$

$$C_{0,0}(t) = \sum_{q} e^{-i\varepsilon_{q}t} |g_{q}|^{2} [1 - n_{F}(\varepsilon_{q})] = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \ e^{-i\omega t} \rho(\omega) [1 - n_{F}(\varepsilon_{q})].$$
(3.11)

Dalle (3.10) e (3.11) si nota che le funzioni di correlazione del bagno sono date dalla trasformata di Fourier del prodotto tra il modulo quadro del termine di accoppiamento e la popolazione del livello, nell'ipotesi di bagno infinito gli infiniti livelli assumono la potenza del continuo ed è possibile sostituire la somma con un integrale introducendo la densità spettrale

$$\rho(\omega) = \sum_{q} |g_{q}|^{2} \delta(\varepsilon_{q} - \omega), \qquad (3.12)$$

che può essere trattata come una funzione continua nel limite di bagno a infiniti gradi di libertà.

Per ottenere la master equation dobbiamo calcolare, tramite le (2.18) e (2.19), le quantità $\gamma_k e \Delta_k$ che descrivono la correlazione tra il sistema e il bagno, ciò necessita il calcolo del seguente integrale

$$\int_{0}^{+\infty} ds \, e^{i\omega_{k}s} C_{k,k}(s) = \int_{0}^{+\infty} ds \, e^{(-1)^{k}i\varepsilon_{d}s} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \, e^{(-1)^{k+1}i\omega t} \rho(\omega) [(-1)^{\kappa+1}n_{F}(\omega) - k + 1]$$
$$= \pi \rho(\varepsilon_{d}) [(-1)^{\kappa+1}n_{F}(\varepsilon_{q}) - k + 1] + (-1)^{k} \, iP \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \, \frac{\rho(\omega)}{\varepsilon_{d} - \omega} \, [(-1)^{\kappa+1}n_{F}(\omega) - k + 1],$$

dove P indica il valore principale di Cauchy ed abbiamo fatto uso del seguente risultato

$$\lim_{t \to \infty} \int_{0}^{t} ds \ e^{i\Omega s} = \pi \delta(\Omega) + iP\left(\frac{1}{\Omega}\right)$$

Ponendo $k = 2\pi\rho(\varepsilon_d)$ abbiamo così

$$\gamma_1 = k n_F(\varepsilon_d), \qquad \qquad \gamma_0 = k [1 - n_F(\varepsilon_d)], \qquad (3.13)$$

$$\Delta_{1} = -P \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \, \frac{\rho(\omega)}{\varepsilon_{d} - \omega} \, n_{F}(\omega), \qquad \Delta_{0} = P \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \, \frac{\rho(\omega)}{\varepsilon_{d} - \omega} \, [1 - n_{F}(\omega)]. \quad (3.14)$$

I termini $\gamma_1 e \gamma_0$ sono i termini di *damping*, essi, come sarà mostrato più avanti, rappresentano il numero di elettroni nell'unità di tempo che, per effetto tunnel, passano dal bagno al sistema e dal sistema al bagno, rispettivamente. Dalla (3.13), tali termini sono dati dal prodotto del rate di singola particella k, che rappresenta la *forza di accoppiamento* ed è il rate con cui un elettrone ad energia ε_d passa dal dot al bagno e torna indietro, per l'occupazione media dei

livelli del bagno calcolata all'energia ε_d del dot, energia a cui avviene il *damping*. $\Delta_1 \in \Delta_0$ sono invece i termini di Lamb shift che comportano una rinormalizzazione dell'energia del dot a causa dell'accoppiamento con il bagno, come vedremo essi sono trascurabili.

Inserendo tutte le quantità qui ricavate nella (2.17) otteniamo la master equation nella forma di Lindblad nel nostro caso particolare:

$$\partial_t \hat{\rho}_S = -i [\hat{H}_S, \hat{\rho}_S] - i \sum_{k=0,1} \Delta_k [\hat{S}_k^{\dagger} \hat{S}_k, \hat{\rho}_S] + \sum_{k=0,1} \gamma_k \Big[\hat{S}_k \hat{\rho}_S \hat{S}_k^{\dagger} - \frac{1}{2} \{ \hat{S}_k^{\dagger} \hat{S}_k, \hat{\rho}_S \} \Big],$$

che possiamo riscrivere come

$$\partial_t \hat{\rho}_S = -i \left[\bar{\varepsilon}_d \hat{d}^\dagger \hat{d}, \hat{\rho}_S \right] + k \left[1 - n_F(\varepsilon_d) \right] \mathcal{D} \left[\hat{d} \right] \hat{\rho}_S + k n_F(\varepsilon_d) \mathcal{D} \left[\hat{d}^\dagger \right] \hat{\rho}_S, \tag{3.15}$$

dove l'energia del dot rinormalizzata è

$$\bar{\varepsilon}_d = \varepsilon_d + \Delta_0 - \Delta_1 = P \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \, \frac{\rho(\omega)}{\varepsilon_d - \omega}$$
(3.16)

ed abbiamo introdotto il super-operatore

$$\mathcal{D}[\hat{A}]\hat{\rho} = \hat{A}\hat{\rho}\hat{A}^{\dagger} - \frac{1}{2}\{\hat{A}^{\dagger}\hat{A}, \rho\}$$
(3.17)

che descrive gli effetti dissipativi dovuti alla dinamica Markoviana.

Così, la master equation (3.15) descrive entrambi gli effetti del bagno sulla dinamica del sistema. La parte dissipativa descrive gli elettroni che entrano ed escono dal quantum dot, rispettivamente tramite i termini $\mathcal{D}[\hat{d}^{\dagger}] \in \mathcal{D}[\hat{d}]$. Inoltre, la parte di evoluzione unitaria descrive la rinormalizzazione del livello del dot a causa dell'accoppiamento.

Come discusso nel capitolo precedente, l'approssimazione markoviana è giustificata se le funzioni di correlazione del bagno decadono su una scala temporale τ_B che sia molto più breve di qualsiasi altra scala temporale rilevante del sistema. In energia ciò si traduce nel fatto che le funzioni $\rho(\omega) e n_F(\omega)$ sono abbastanza piatte attorno alle energie rilevanti del sistema. Nel caso limite in cui sia $\rho(\omega)$ che $n_F(\omega)$ sono indipendenti da ω , dalle (3.10) e (3.11) notiamo che le funzioni di correlazione del bagno diventano proporzionali a una funzione delta di Dirac e il bagno diventa veramente *senza memoria* (cioè siamo nel limite $\tau_B \rightarrow 0$), inoltre i termini di Lamb Shift $\Delta_1 e \Delta_0$ diventano trascurabili. Nel caso del sistema S che stiamo qui considerando, la sua dinamica cambia su una scala temporale $\tau_s = 1 / k$ quindi l'approssimazione di Markov è valida fino a quando $k\tau_B \ll 1$. Nello spazio dell'energia, questo richiede che $\rho(\omega) e n_F(\omega)$ siano approssimativamente costanti nell'intervallo $\omega \in$ $[\varepsilon_d - k, \varepsilon_d + k]$, ma a basse temperature la distribuzione di Fermi-Dirac tende ad una funzione a gradino centrata attorno al potenziale chimico, per cui l'approssimazione di Markov non è giustificata a basse temperature se il livello ε_d del dot è vicino al potenziale chimico del bagno.

3.2.1 Termalizzazione

Per risolvere la master equation (3.15) scriviamo l'operatore densità del sistema nel modo seguente

$$\hat{\rho}_S = p_0 |0\rangle \langle 0| + p_1 |1\rangle \langle 1|, \qquad (3.18)$$

dove abbiamo tenuto conto del fatto che, a causa della conservazione del numero di particelle, non possiamo avere una sovrapposizione di stati con un diverso numero di particelle nel sistema. Sostituendo la (3.18) nella (3.15) e considerando che dalla (3.17) risulta

$$\mathcal{D}[\hat{d}]\hat{\rho}_{s} = p_{1}|0\rangle \langle 0| - p_{1}|1\rangle \langle 1|,$$
$$\mathcal{D}[\hat{d}^{\dagger}]\hat{\rho}_{s} = -p_{0}|0\rangle \langle 0| + p_{0}|1\rangle \langle 1|,$$

otteniamo le due seguenti equazioni differenziali per le popolazioni

$$\partial_t p_1 = -k[1 - n_F(\varepsilon_d)]p_1 + kn_F(\varepsilon_d)p_0 = -k[p_1 - n_F(\varepsilon_d)],$$
(3.19)

$$\partial_t p_0 = k[1 - n_F(\varepsilon_d)] p_1 - k n_F(\varepsilon_d) p_0 = k[(1 - p_0) - n_F(\varepsilon_d)], \qquad (3.20)$$

dove si è tenuto conto del fatto che $p_0 + p_1 = 1$. Le (3.19) e (3.20) descrivono la variazione temporale dell'occupazione dei livelli del dot dovuta all'accoppiamento con il bagno, in particolare esse mostrano, rispettivamente, che un dot pieno si svuota con un rate dato da $k[1 - n_F(\varepsilon_d)]$, mentre un dot vuoto si riempie con un rate dato da $kn_F(\varepsilon_d)$, coerentemente con quanto detto a commento delle (3.13). La soluzione dell'equazione differenziale (3.19) è data da

$$p_1(t) = p_1(0)e^{-kt} + n_F(\varepsilon_d)(1 - e^{-kt}),$$
(3.21)

da cui risulta che la probabilità di occupazione del dot va esponenzialmente verso il valore di equilibrio $n_F(\varepsilon_d)$ con una scala temporale data da $\tau_s = 1 / k$. All'equilibrio, come previsto, il sistema è descritto dallo stato termico e si trova

$$\lim_{t\to\infty}\hat{\rho}_S = p_0(t)|0\rangle\langle 0| + p_1(t)|1\rangle\langle 1| = (1 - n_F(\varepsilon_d))|0\rangle\langle 0| + n_F(\varepsilon_d)|1\rangle\langle 1|,$$

ovvero

$$\lim_{t \to \infty} \hat{\rho}_{S} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_{d} - \mu)\hat{d}^{\dagger}\hat{d}}}{Tr\{e^{-\beta(\varepsilon_{d} - \mu)\hat{d}^{\dagger}\hat{d}}\}}.$$
(3.22)

Così, indipendentemente da quale sia il suo stato iniziale, dopo un tempo sufficientemente lungo il sistema termalizza portandosi alla temperatura ed al potenziale chimico del bagno.

3.2.2 Flussi di energia e il primo principio

Oltre alla termalizzazione del sistema, il nostro obiettivo è ora verificare che, sotto dinamica markoviana, il primo e il secondo principio della termodinamica siano rispettati. Per raggiungere tale scopo, ci interessiamo ora ai flussi di energia tra il dot ed il bagno. Nel primo capitolo abbiamo visto che la potenza fornita dal bagno può essere espressa come la variazione del numero di particelle del sistema indotta dal bagno. Consideriamo dunque tale variazione

$$\partial_t \langle \hat{N}_S \rangle = \partial_t \langle \hat{d}^{\dagger} \hat{d} \rangle = Tr\{\hat{d}^{\dagger} \hat{d} \partial_t \hat{\rho}_s\}$$

$$= k[1 - n_F(\varepsilon_d)] Tr\{\hat{d}^{\dagger} \hat{d} \mathcal{D} [\hat{d}] \hat{\rho}_s\} + kn_F(\varepsilon_d) Tr\{\hat{d}^{\dagger} \hat{d} \mathcal{D} [\hat{d}^{\dagger}] \hat{\rho}_s\}$$
(3.23)

dove abbiamo usato l'equazione (3.15) e anche $Tr\{\hat{A}[\hat{A},\hat{B}]\} = 0$. Dalla (3.23) notiamo che tutti i cambiamenti nel numero di particelle del sistema sono mediati dal bagno, questa è una conseguenza del fatto che l'hamiltoniano conserva il numero di particelle e che c'è un solo bagno.

Considerando lo stato ridotto del sistema (3.18), è facile mostrare che $\langle \hat{N}_S \rangle = \langle \hat{d}^{\dagger} \hat{d} \rangle = p_1$, cosa che ci aspettavamo a priori in quanto p_1 rappresenta la probabilità di occupazione del dot. Da ciò risulta che l'equazione (3.23) è equivalente alla (3.19), così sostituendo l'espressione di p_1 , data dalla (3.21), all'interno della (3.19) e ricordando le definizioni (1.18), possiamo scrivere la potenza P_B ed il flusso di calore J_B che scorre nel bagno come segue

$$P_B(t) = -\mu \partial_t \langle \hat{d}^{\dagger} \hat{d} \rangle = \mu k e^{-kt} [p_1(0) - n_F(\varepsilon_d)], \qquad (3.24)$$

$$J_B(t) = -(\varepsilon_d - \mu) \langle \hat{d}^{\dagger} \hat{d} \rangle = (\varepsilon_d - \mu) k e^{-kt} [p_1(0) - n_F(\varepsilon_d)].$$
(3.25)

Troviamo così che se lo stato iniziale del dot è uno stato di non equilibrio, c'è un flusso di energia che può essere diviso in potenza e calore, tale flusso decresce esponenzialmente con la stessa scala temporale 1 / k tipica della dinamica del sistema. Perciò, quando il sistema termalizza, non avvengono più scambi di energia tra il sistema ed il bagno ed essi si trovano all'equilibrio.

Ricordiamo che dalla (1.18) $J \in P$ sono definiti come entranti nel bagno, poiché nelle (3.24) e (3.25) sono scritti in termini di \hat{H}_S ed \hat{N}_S essi acquisiscono un segno meno per la convenzione da noi adottata. Effettuando la somma algebrica $-P_B - J_B$ e considerando (3.19) e (3.21) otteniamo

$$-P_B - J_B = -\varepsilon_d k e^{-kt} [P_1(0) - n_F(\varepsilon_d)] = -\varepsilon_d k [P_1(t) - n_F(\varepsilon_d)] = \varepsilon_d \partial_t p_1 = \varepsilon_d \partial_t \langle \hat{d}^{\dagger} \hat{d} \rangle = \partial_t \langle \hat{H}_S \rangle$$

ovvero

$$\partial_t \langle \hat{H}_S \rangle = \varepsilon_d \partial_t \langle \hat{d}^\dagger \hat{d} \rangle = -P_B - J_B, \qquad (3.26)$$

che è il primo principio (in cui $P_S = \langle \partial_t \hat{H}_S \rangle = 0$ in quanto non stiamo compiendo lavoro sul sistema dall'esterno) il quale, per costruzione, risulta essere soddisfatto ad ogni istante di tempo.

3.2.3 Entropia e il secondo principio

Per verificare la validità del secondo principio, dobbiamo considerare l'entropia di Von Neumann del quantum dot e la sua derivata temporale, che è diversa da zero in quanto l'evoluzione di S non è unitaria. Considerando la (3.18) e la definizione (1.29) di entropia di Von Neumann si ha

$$S_{VN}[\hat{\rho}_S] = -p_0 \ln p_0 - p_1 \ln p_1, \qquad \qquad \partial_t S_{VN}[\hat{\rho}_S] = -\dot{p}_1 \ln \frac{p_1}{1 - p_1}, \qquad (3.27)$$

dove abbiamo usato $p_0 + p_1 = 1$ per il calcolo della derivata. Il rate di produzione entropico, definito dalla (1.38), può essere espresso come

$$\Sigma = \partial_t S_{VN}[\hat{\rho}_S] + \frac{J_B}{k_B T} = \frac{J_B}{(\varepsilon_d - \mu)} \Big[\beta(\varepsilon_d - \mu) + \ln \frac{p_1}{1 - p_1} \Big], \tag{3.28}$$

dove abbiamo usato l'uguaglianza $-\dot{p}_1 = J_B / (\varepsilon_d - \mu)$ che segue dalla (3.25). Usando l'uguaglianza

$$e^{\beta(\varepsilon_d - \mu)} = \frac{1 - n_F(\varepsilon_d)}{n_F(\varepsilon_d)},\tag{3.29}$$

che discende dalla (3.3), e considerando che dalla (3.25) J_B può essere riscritto come

$$J_B(t) = (\varepsilon_d - \mu)k[p_1[1 - n_F(\varepsilon_d)] - [1 - p_1]n_F(\varepsilon_d)],$$

possiamo riscrivere il rate Σ come segue

$$\Sigma = k \left(p_1 [1 - n_F(\varepsilon_d)] - [1 - p_1] n_F(\varepsilon_d) \right) \ln \left(\frac{p_1 [1 - n_F(\varepsilon_d)]}{[1 - p_1] n_F(\varepsilon_d)} \right) \ge 0.$$
(3.30)

La positività di Σ segue in quanto dalla (3.30) esso è scritto nella forma $(x - y)(\ln x - \ln y) \ge 0$ che è assicurato essere positiva essendo il logaritmo una funzione monotona crescente. Così anche il secondo principio è soddisfatto. Introducendo la quantità $\delta_0 = p_1(0) - n_F(\varepsilon_d)$, dalla (3.30) il rate di produzione entropico può essere così espresso:

$$\Sigma = k e^{-kt} \delta_0 \ln \left[\frac{\left(e^{-kt} \delta_0 + n_F(\varepsilon_d) \right) \left(1 - n_F(\varepsilon_d) \right)}{\left(1 - n_F(\varepsilon_d) - e^{-kt} \delta_0 \right) n_F(\varepsilon_d)} \right].$$
(3.31)

Come ci aspettavamo, il rate di produzione entropico è una funzione positiva che va a zero con la stessa costante temporale $\tau_s = 1 / k$ con cui il sistema termalizza.

3.3 Accoppiamento a due bagni

Il sistema che ora consideriamo è un quantum dot spinless a singolo livello accoppiato per effetto tunnel a due bagni di calore, tale sistema è descritto dall'hamiltoniano

$$\widehat{H}_{tot} = \widehat{H}_S + \widehat{H}_C + \widehat{H}_H + \widehat{H}_{CS} + \widehat{H}_{HS}$$
(3.32)

con

$$\widehat{H}_{s} = \varepsilon_{d} \widehat{d}^{\dagger} \widehat{d}, \qquad \widehat{H}_{\alpha} = \sum_{q} \varepsilon_{\alpha,q} \widehat{c}^{\dagger}_{\alpha,q} \widehat{c}_{\alpha,q}, \qquad \widehat{H}_{BS} = \widehat{d} \sum_{q} g_{\alpha,q} \widehat{c}^{\dagger}_{\alpha,q} - \widehat{d}^{\dagger} \sum_{q} g^{*}_{\alpha,q} \widehat{c}_{\alpha,q} \qquad (3.33)$$

dove $\alpha = C$, *H* indica rispettivamente il bagno freddo e caldo, secondo le loro temperature $T_C \leq T_H$.

Analogamente al caso di un bagno singolo, è possibile definire gli operatori di accoppiamento del sistema e dei due bagni e verificare la validità delle condizioni (2.14) e (2.16), per le quali è possibile descrivere l'evoluzione dello stato ridotto del sistema tramite la

master equation (2.17). Poiché nell'approssimazione di Born-Markov l'effetto dissipativo dei bagni è additivo, la master equation in questo caso è una semplice estensione della (3.15)

$$\partial_t \hat{\rho}_s(t) = -i \left[\hat{H}_s, \hat{\rho}_s \right] + S_c \hat{\rho}_s + S_H \hat{\rho}_s, \qquad (3.34)$$

dove abbiamo definito il super-operatore

$$S_{\alpha}\hat{\rho} = k_{\alpha}[1 - n_{F}^{\alpha}(\varepsilon_{d})]\mathcal{D}[\hat{d}]\hat{\rho} + k_{\alpha}n_{F}^{\alpha}(\varepsilon_{d})\mathcal{D}[\hat{d}^{\dagger}]\hat{\rho}, \qquad (3.35)$$

che rappresenta il termine dissipativo dovuto al bagno α , in cui n_F^{α} è la distribuzione di Fermi-Dirac con temperatura T_{α} e potenziale chimico μ_{α} . Nella (3.34) è stata trascurata la rinormalizzazione di ε_d dovuta al termine di Lamb Shift, la quale è data da una diretta generalizzazione della (3.16).

Per risolvere la master equation (3.34), consideriamo nuovamente lo stato ridotto del sistema nella forma (3.18). Sostituendo la (3.18) nella (3.34) è possibile ottenere due equazioni differenziali del primo ordine accoppiate analoghe alle (3.19) e (3.20), che possono essere disaccoppiate considerando $p_0 + p_1 = 1$, con l'unica differenza che ora il termine dissipativo sarà la somma dei termini dissipativi dovuti ai due bagni. La generalizzazione della (3.18) a questo caso è così data da

$$\partial_t p_1 = Tr\{\hat{d}^{\dagger}\hat{d}\partial_t\hat{\rho}_S\} = -\sum_{\alpha=C,H} k_{\alpha}\{[1 - n_F^{\alpha}(\varepsilon_d)]p_1 - n_F^{\alpha}(\varepsilon_d)p_0\} = -\gamma(p_1 - \tilde{n}), \quad (3.36)$$

dove abbiamo posto

$$\gamma = k_C + k_H, \qquad \qquad \tilde{n} = \frac{k_C n_F^C(\varepsilon_d) + k_H n_F^H(\varepsilon_d)}{k_C + k_H}. \tag{3.37}$$

Così, dal confronto con la (3.19), l'additività del contributo dei bagni, ci sta dicendo che il quantum dot accoppiato a due bagni si comporta come un dot accoppiato ad un singolo *bagno risultante*, con forza di accoppiamento γ data dalla somma delle forze di accoppiamento k_c e k_H , dovute ai due bagni, e occupazione media \tilde{n} data dalla media pesata, tramite i termini k_{α} , delle popolazioni medie dei due bagni calcolate all'energia del dot. In analogia alla (3.21), è quindi possibile scrivere la soluzione della (3.36) come

$$p_1(t) = p_1(0)e^{-\gamma t} + \tilde{n}(1 - e^{-\gamma t}), \qquad (3.38)$$

da cui si evince che il dot, dopo un tempo caratteristico $\tau_S = 1 / \gamma$, raggiungerà uno stato stazionario con popolazioni date da

$$p_0(t \to \infty) = 1 - \tilde{n}, \qquad p_1(t \to \infty) = \tilde{n}. \qquad (3.39)$$

3.3.1 Flussi di energia e il primo principio

Poiché ora ci sono due bagni, il numero di elettroni sul dot può cambiare a causa di ognuno di essi. Utilizzando la master equation (3.34), la variazione del numero di elettroni sul dot è data da

$$\partial_t \langle \hat{d}^{\dagger} \hat{d} \rangle = Tr\{\hat{d}^{\dagger} \hat{d} \partial_t \hat{\rho}_s\} = Tr\{\hat{d}^{\dagger} \hat{d} S_c \hat{\rho}_s\} + Tr\{\hat{d}^{\dagger} \hat{d} S_c \hat{\rho}_s\}, \qquad (3.40)$$

come ci aspettavamo, tale variazione è la somma dei contributi dovuti al bagno caldo (*H*) e al bagno freddo (*C*), in questo modo l'additività permette di scrivere la potenza P_{α} ed il flusso di calore J_{α} che scorrono nei due bagni come segue

$$P_{\alpha} = -\mu_{\alpha} \operatorname{Tr}\{\hat{d}^{\dagger}\hat{d} S_{\alpha} \hat{\rho}_{s}\},\tag{3.41}$$

$$J_{\alpha} = -(\varepsilon_d - \mu_{\alpha}) \operatorname{Tr}\{\hat{d}^{\dagger} \hat{d} S_{\alpha} \,\hat{\rho}_s\},\tag{3.42}$$

con $\alpha = C, H$. Anche in questo caso, effettuando la somma algebrica $-\sum_{\alpha} P_{\alpha} - \sum_{\alpha} J_{\alpha}$ ed utilizzando la (3.40) troviamo

$$-\sum_{\alpha=C,H}(P_{\alpha}+J_{\alpha})=\varepsilon_{d}\sum_{\alpha=C,H}Tr\{\hat{d}^{\dagger}\hat{d}S_{\alpha}\hat{\rho}_{s}\}=\varepsilon_{d}\partial_{t}\langle\hat{d}^{\dagger}\hat{d}\rangle=\partial_{t}\langle\hat{H}_{s}\rangle,$$

ed il primo principio della termodinamica è nuovamente rispettato, per costruzione, ad ogni istante di tempo.

Per effettuare considerazioni sullo stato stazionario, è utile ora esplicitare le espressioni di P_{α} e J_{α} . Ricordando la forma esplicita (3.35) del super-operatore S_{α} , considerando $\hat{\rho}_{S}$ nella forma (3.18) e p_{1} dato dalla (3.38), le (3.41) e (3.42) possono scriversi nella seguente forma

$$P_{\alpha}(t) = \mu_{\alpha} k_{\alpha} e^{-\gamma t} [p_1(0) - \tilde{n}] + \mu_{\alpha} k_{\alpha} [\tilde{n} - n_F^{\alpha}(\varepsilon_d)], \qquad (3.43)$$

$$J_{\alpha}(t) = (\varepsilon_d - \mu_{\alpha})k_{\alpha}e^{-\gamma t}[p_1(0) - \tilde{n}] + (\varepsilon_d - \mu_{\alpha})k_{\alpha}[\tilde{n} - n_F^{\alpha}(\varepsilon_d)].$$
(3.44)

Notiamo così che, nel caso di un quantum dot accoppiato a due bagni, i flussi di energia sono composti da due termini. Il primo è un termine transiente che diminuisce esponenzialmente nel tempo, con parametro temporale $1 / \gamma$, annullandosi quando il sistema raggiunge lo stato stazionario, questo termine è l'analogo di ciò che avevamo nel caso di un solo bagno. Il secondo termine è invece legato proprio alla presenza di due bagni, questo è un termine indipendente dal tempo che rimane nello stato stazionario. La presenza di questo termine dipende dal fatto che l'occupazione media \tilde{n} , che raggiunge il dot per $t \to \infty$, è diversa dalla distribuzione di Fermi-Dirac, calcolata sull'energia del dot, a temperatura T_C o T_F , ciò comporta la presenza di flussi anche nello stato stazionario, la cui entità dipende dalle caratteristiche del sistema e dei bagni. Possiamo così concludere che, dopo un transiente iniziale il sistema raggiunge uno *stato stazionario di non equilibrio*, nel quale, seppur le osservabili del sistema non cambiano nel tempo, continuano ad esserci dei flussi di energia tra il sistema e i bagni. È proprio questa situazione che ci è utile per la modellizzazione di una macchina termica.

3.3.2 Stato stazionario – motore termico

Nello stato stazionario le osservabili del sistema non cambiano, ciò può essere sfruttato per analizzare tale stato senza utilizzare le soluzioni esplicite per le correnti di potenza e di calore. In particolare, nello stato stazionario il primo membro della (3.40) è nullo per cui troviamo

$$Tr\{\hat{d}^{\dagger}\hat{d}S_{c}\hat{\rho}_{s}\} = -Tr\{\hat{d}^{\dagger}\hat{d}S_{c}\hat{\rho}_{s}\},\tag{3.45}$$

usando questa uguaglianza, dalle (3.41) e (3.42) la potenza totale è data da

$$P = P_C + P_H = -(J_C + J_H), (3.46)$$

che non è altro che il primo principio. Dividendo la potenza totale per la corrente di calore che fuoriesce dal bagno caldo ed entra nel sistema, possiamo definire l'*efficienza* in maniera analoga a come essa è definita in termodinamica classica

$$\eta = \frac{P}{-J_H} = \frac{\mu_C - \mu_H}{\varepsilon_d - \mu_H} = 1 - \frac{\varepsilon_d - \mu_C}{\varepsilon_d - \mu_H},$$
(3.47)

dove abbiamo esplicitato P_C , P_H e J_H tramite le (3.41) e (3.42). Inoltre, utilizzando la (3.43), possiamo scrivere la potenza totale nello stato stazionario in forma esplicita come

$$P = \frac{k_C k_H}{k_C + k_H} (\mu_C - \mu_H) [n_F^H(\varepsilon_d) - n_F^C(\varepsilon_d)].$$
(3.48)

Abbiamo ora tutti gli ingredienti per considerare in quali condizioni il sistema si comporta come un motore termico, cioè il calore estratto dal bagno caldo viene trasformato in potenza. Dall'equazione (3.48) notiamo che se $\mu_C = \mu_H$ allora risulta P = 0, cioè il sistema si comporta come una macchina termica (o frigorifera) solo quando è accoppiato a due bagni a potenziale chimico differente. Inoltre, dalle (3.46) e (3.48), possiamo identificare diversi regimi a seconda dei segni di P, J_C e J_H .

In particolare, considerando $\mu_C \ge \mu_H$, il sistema si comporta come una macchina frigorifera quando P < 0, $J_H > 0$ e $J_C < 0$, ovvero viene assorbita potenza estraendo calore dal bagno freddo e cedendolo al bagno caldo. Imponendo queste condizioni sulle (3.43) e (3.44), considerate nello stato stazionario, e sulla (3.48), questo regime lo si ha per i valori di ε_d compresi nel seguente intervallo

$$\mu_c \le \varepsilon_d \le \frac{\mu_C T_H - \mu_H T_C}{T_H - T_C}.$$
(3.49)

Nelle stesse condizioni $\mu_C \ge \mu_H$, il sistema si comporta come una macchina termica quando P > 0, $J_H < 0$ e $J_C > 0$, cioè esso è in grado di fornire potenza in quanto il flusso di calore dal bagno caldo al bagno freddo genera un genera un flusso di carica contro il bias di tensione tra i due bagni. Questo regime lo si ha per

$$\varepsilon_d \ge \frac{\mu_C T_H - \mu_H T_C}{T_H - T_C}.$$
(3.50)

Questi regimi sono mostrati in figura 1, il valore di ε_d in cui il regime di macchina frigorifera incontra il regime di motore termico è dato da $\varepsilon_d = (\mu_C T_H - \mu_H T_C)/T_H - T_C$ ed è detto *tensione di arresto* o *punto di Carnot*. In questo punto tutto il trasporto è bloccato, cioè sia le correnti di carica che le correnti di calore svaniscono, in quanto risulta $n_F^H(\varepsilon_d) = n_F^C(\varepsilon_d)$. Cosicché, tale condizione tra le popolazioni dei due bagni, che è sicuramente valida all'equilibrio, cioè per $T_C = T_H$ e $\mu_C = \mu_H$, può essere raggiunta anche fuori dall'equilibrio quando ε_d è al punto di Carnot.

Il regime su cui punteremo l'attenzione è il regime di macchina termica, dalla (3.50) si ha che tale regime sussiste finché

$$\frac{\varepsilon_d - \mu_C}{\varepsilon_d - \mu_H} \ge \frac{T_C}{T_H} \quad \Rightarrow \quad \eta \le 1 - \frac{T_C}{T_H} = \eta_C, \tag{3.51}$$

Troviamo così che l'efficienza del regime di macchina termica è delimitato dall'alto dall'efficienza di Carnot.



Figura 1 Correnti di potenza e di calore in funzione di ε_{d} . L'ombreggiatura blu indica il regime di macchina frigorifera mentre l'ombreggiatura rossa indica il regime di macchina termica. (*Patrick P. Potts, 2019*).

Osserviamo che gli intervalli di energia del dot in cui esso si comporta come una macchina termica o frigorifera sembrerebbero dipendere dall'ipotesi fatta sui potenziali chimici dei due bagni. La condizione $\mu_C \ge \mu_H$ comporta che sia ε_d positivo per avere i regimi sopra riportati, ma se avessimo posto $\mu_C \le \mu_H$ per avere tali regimi avremmo dovuto considerare semplicemente ε_d negativo ed invertire di segno le disuguaglianze (3.49) e (3.50), la situazione sarebbe stata speculare a quella mostrata in figura 1 ed avremmo comunque ottenuto la condizione (3.51). Ciò è dovuto al fatto che i vari regimi dipendono solo dalla livellistica del sistema e dalla differenza tra i potenziali chimici dei bagni.

3.3.3 Entropia e secondo principio

Anche nella configurazione a due bagni, è nostro obiettivo verificare la validità, sotto evoluzione markoviana, del secondo principio della termodinamica. Esso ci permetterà di fare ulteriori affermazioni generali sullo stato stazionario e trarre conclusioni sulle prestazioni della macchina termica. L'entropia del quantum dot è data sempre dall'equazione (3.27), dalle (3.40) e (3.42), ricordando che $p_1 = \langle \hat{d}^{\dagger} \hat{d} \rangle$, possiamo scrivere

$$\partial_t p_1 = -\frac{J_C}{(\varepsilon_d - \mu_C)} - \frac{J_H}{(\varepsilon_d - \mu_H)}.$$
(3.52)

Sostituendo la (3.52) all'interno della (3.27), dalla definizione (1.38) possiamo esprimere il rate di produzione entropico come segue

$$\Sigma = \partial_t S_{VN}[\hat{\rho}_S] + \frac{J_C}{k_B T_C} + \frac{J_H}{k_B T_H} = \sum_{\alpha = H,C} \frac{J_\alpha}{(\varepsilon_d - \mu_\alpha)} \Big[\beta(\varepsilon_d - \mu_\alpha) + \ln \frac{p_1}{1 - p_1} \Big].$$

Usando passaggi analoghi a quelli con cui siamo passati dalla (3.28) alla (3.30), quest'ultima espressione del rate possiamo riscriverla come segue

$$\Sigma = \sum_{\alpha = H,C} k_{\alpha} \left(p_1 [1 - n_F^{\alpha}(\varepsilon_d)] - [1 - p_1] n_F^{\alpha}(\varepsilon_d) \right) \ln \left(\frac{p_1 [1 - n_F^{\alpha}(\varepsilon_d)]}{[1 - p_1] n_F^{\alpha}(\varepsilon_d)} \right) \ge 0, \quad (3.53)$$

che è positivo in quanto dalla (3.30) ogni termine della somma è positivo, per cui il secondo principio è soddisfatto ad ogni istante di tempo. La (3.53) mostra inoltre che il rate di produzione entropica nel caso di due bagni è uguale alla somma dei rate relativi

all'accoppiamento con il singolo bagno, ciò deriva dal fatto che l'entropia, così come definita nel primo capitolo, conserva l'additività.

Per fare affermazioni generali sullo stato stazionario di una configurazione a due bagni, consideriamo che per $t \gg 1/\gamma \Rightarrow \partial_t S_{VN}[\hat{\rho}_S] = 0$, così il rate di produzione entropico diventa

$$\Sigma = \frac{J_C}{k_B T_C} + \frac{J_H}{k_B T_H} \ge 0, \qquad (3.54)$$

quindi nello stato stazionario il rate di produzione entropico assume la stessa forma che si ha nel caso classico per una trasformazione reversibile, in quanto compare soltanto la somma dei contributi entropici delle sorgenti sottoforma di rapporto tra il calore scambiato e la loro temperatura. Esplicitando nella (3.54) le espressioni di J_C e J_H nello stato stazionario, il rate di produzione entropico può essere scritto come

$$\Sigma = \frac{k_C k_H}{k_C + k_H} [n_F^H(\varepsilon_d) - n_F^C(\varepsilon_d)] [\beta_C(\varepsilon_d - \mu_C) - \beta_H(\varepsilon_d - \mu_H)] \ge 0, \qquad (3.55)$$

che si annulla nel punto di Carnot. La (3.54) ci consente di trarre le seguenti conclusioni per lo stato stazionario del nostro sistema.

In primo luogo, poiché deve essere $\Sigma \ge 0$, essa mostra che almeno una delle correnti di calore deve essere positiva, portando alla conclusione che non è possibile estrarre calore da tutti i bagni allo stesso istante di tempo.

Inoltre, per temperature uguali ($T_H = T_C$) troviamo che non è possibile convertire il calore in lavoro con i bagni alla stessa temperatura. In altri termini, non è possibile realizzare un processo che abbiamo come unico risultato la trasformazione in lavoro del calore fornito da una sorgente a temperatura uniforme, che è l'*enunciato di Kelvin-Plank*.

Infine, possiamo usare il primo principio, nella forma (3.46), per eliminare J_c all'interno della (3.54) e, considerando il caso di macchina termica, cioè $P \ge 0$, otteniamo il seguente risultato

$$\Sigma = \frac{P}{k_B T_C} \frac{\eta_C - \eta}{\eta} \ge 0 \qquad \Rightarrow \qquad 0 \le \eta \le \eta_C, \tag{3.56}$$

che è il *teorema di Carnot*. Dalla (3.56) risulta dunque che il fatto che l'efficienza della macchina termica sia limitata superiormente dall'efficienza di Carnot è una diretta conseguenza del secondo principio.

I risultati ottenuti, per la configurazione a due bagni nello stato stazionario, ci permettono di studiare la relazione tra potenza ed efficienza della macchina termica in funzione dei parametri ε_d , $\mu_c \in \mu_H$. La correlazione tra potenza ed efficienza è illustrata in figura 2.

Per $\mu_C = \mu_H$ sia la potenza che l'efficienza sono nulle, aumentando μ_C , producendo cioè un bias di tensione tra i due bagni, si ottiene una potenza e un'efficienza finite.

Per $\mu_C \neq \mu_H$, la massima efficienza è raggiunta quando la potenza è nulla, ciò accade quando ε_d si trova al punto di Carnot. In tale punto il trasporto è bloccato e ciò implica che non c'è dissipazione, infatti dalla (3.55) risulta $\Sigma = 0$, e l'efficienza assume il valore di Carnot. In termodinamica classica sappiamo che l'assenza di dissipazione la si ha nel caso di una trasformazione *reversibile*, cioè una trasformazione che passa tra stati di equilibrio e avviene in maniera molto lenta, in analogia a ciò il punto di Carnot può essere così visto come il limite in cui è possibile convertire calore in lavoro in maniera infinitamente lenta e senza sprecare energia, quindi in maniera reversibile. Tale punto è infatti spesso chiamato *punto di reversibilità*.



Figura 2: Diagramma "Lazo". Lungo la curva, la potenza P aumenta nella direzione della freccia. Per $\mu_C = \mu_H$, sia la potenza che l'efficienza svaniscono. Aumentando μ_C si ottiene una potenza e un'efficienza finite, finché la potenza svanisce nuovamente alla tensione di arresto, dove l'efficienza raggiunge η_C . Tali grafici sono chiamati diagrammi Lazo perché la curva di solito torna all'origine alla tensione di arresto. Parametri (senza unità): $\varepsilon_d = 2$, $T_C = 0,3$, T_H = 0,8, $\mu_C = 1$, $\mu_H = 0$, $k_C = k_H = 1$. (*Patrick P. Potts, 2019*).

Ciò che interessa ai fini pratici in una macchina termica è la potenza che essa produce e con quale efficienza, come vediamo dal grafico in figura 2 per il sistema da noi analizzato si trova che alla potenza massima l'efficienza raggiunge oltre il 60% dell'efficienza di Carnot, questo è un ottimo risultato in quanto il rendimento delle tipiche macchine termiche, in condizione di massima potenza erogata, è generalmente al di sotto di $0.5 \eta_C$. Perciò possiamo concludere che il motore termico a quantum dot qui analizzato, seppur idealizzato, ha delle prestazioni molto soddisfacenti. Nel prossimo paragrafo vedremo come tali predizioni teoriche sono, con buona approssimazione, sostenute da dati sperimentali.

3.4 Risultati sperimentali

La teoria fin qui sviluppata trova applicabilità nell'ambito delle macchine termiche. I motori termici appartenenti al paradigma della termodinamica classica, cioè i *motori termici ciclici*, risultano spesso inadeguati per le esigenze del mondo moderno in quanto essi si basano su un mezzo di lavoro chiuso che scambia calore, ma non particelle, con serbatoi termici caldi e freddi a temperature T_H e T_C , rispettivamente. Essi necessitano di parti mobili, perciò non sono indicati per le applicazioni a bassa potenza o per la miniaturizzazione. Una tecnologia più recente è quella dei motori termici a scambio di particelle (*PE*), che utilizzano i livelli energetici di un sistema quantistico per controllare un flusso di particelle guidate termicamente tra due bagni di calore che si trovano a temperature e potenziali chimici diversi, essi non richiedono elementi mobili e possono essere realizzati in materiali a stato solido, perciò sono adatti per le applicazioni a bassa potenza e la miniaturizzazione, ad esempio per sensori, dispositivi indossabili, celle fotovoltaiche o nel raffreddamento di sistemi quantistici.

Un modo per ottenere il giusto filtraggio dell'energia tra due serbatoi, su dispositivi a stato solido, è quello di utilizzare un quantum dot che è accoppiato per effetto tunnel a due bagni di elettroni, gli stati orbitali del singolo elettrone sul dot agiscono come canali di risonanza per gli elettroni dei bagni che si trovano alla stessa energia e possono essere usati come filtri di energia. Questa situazione è stata da noi analizzata in precedenza dal punto di vista teorico ed è stata implementata sperimentalmente in [8] misurando le prestazioni di un motore termico a scambio di particelle basato su un quantum dot incorporato in un nanofilo semiconduttore. Esponiamo di seguito i risultati fondamentali ottenuti.

Nell'implementazione di una macchina termica i due obiettivi fondamentali sono il miglioramento dell'efficienza e la massimizzazione della potenza estraibile dalla macchina. Per quanto riguarda il primo obiettivo, sappiamo che l'efficienza dei motori termici ciclici è limitata dall'efficienza di Carnot η_c , una macchina di Carnot, cioè una macchina ideale che opera all'efficienza di Carnot, produce però una potenza nulla. Dalla teoria precedentemente esposta, abbiamo mostrato che l'efficienza di Carnot rappresenta un limite teorico anche per un motore termico a quantum dot, il cui funzionamento nelle vicinanze di η_c è possibile a condizione che, in primo luogo, l'energia a cui le particelle vengono scambiate tra i bagni sia limitata ad una banda molto più stretta di $k_B T_H$ attorno al punto di Carnot, in secondo luogo, che tale energia sia regolata in modo che il trasferimento di particelle non produca entropia. Oueste condizioni descrivono un sistema termoelettrico a stato solido ideale. Il secondo obiettivo si propone di sfruttare al meglio le prestazioni della macchina massimizzando l'efficienza a cui si ha l'erogazione della potenza massima, per la maggior parte dei sistemi di generazione di energia termoelettrica l'efficienza a cui ciò avviene si colloca molto vicino all'efficienza di Curzon-Ahlbor, che è data da $\eta_{CA} = 1 - \sqrt{T_C / T_H}$ [9]. I migliori motori Stirling, ad esempio, raggiungono efficienze leggermente superiori a $0.5\eta_{c}$, paragonabili alla η_{CA} .

Nell'esperimento di rif. [8] è stata indagata la possibilità di poter raggiungere $\eta_C \in \eta_{CA}$ in motori di calore *PE* basato su quantum dots formati da sottili segmenti di InP incorporati in nanofili di InAs (Figura 3.a). Questo sistema permette di avere quantum dots piccoli ed elettrostaticamente stabili, definiti con precisione atomica. La larghezza in energia della risonanza è determinata dai rates di tunnel γ attraverso i segmenti InP, e un gate elettrostatico può essere utilizzato per controllare l'energia di risonanza. Il principio di funzionamento di tale motore termico è illustrato in Figura 3.b. L'energia di risonanza ε_d è posizionata rispetto ai potenziali chimici dei serbatoi elettronici, $\mu_C \in \mu_H$, in modo tale che l'occupazione dello stato elettronico a ε_0 sia maggiore nel serbatoio caldo (rosso) rispetto al serbatoio freddo (blu), che è la situazione descritta dalla (3.50) in cui vale il regime di macchina termica. In questa configurazione la differenza di temperatura $\Delta T = T_H - T_C$ può guidare una corrente elettrica *I* contro una differenza di potenziale elettrico $V = (\mu_C - \mu_H) / e$. Ogni elettrone trasferito produce così lavoro elettrico al costo di rimuovere una quantità di calore $Q_H = \varepsilon_0 - \mu_H$ dal bagno caldo depositandone una quantità $Q_C = \varepsilon_0 - \mu_C$ nel bagno freddo.

Applicando un carico in serie al quantum dot, il dispositivo funziona come una macchina termoelettrica e può essere misurata la potenza da esso erogata. L'apparato di misura è schematizzato dal suo circuito equivalente in figura 3.c. Un preamplificatore A con impedenza d'ingresso di $10k\Omega$ è posto in serie con il bagno freddo, mentre un carico R ed un generatore di tensione esterna V_{ext} sono posti in serie al bagno caldo. Quando $V_{ext} = 0$, il circuito soddisfa in maniera autoconsistente la relazione $V = -I_{th}R$, dove $I_{th} = I(V_{ext} = 0)$ è la termocorrente prodotta. La potenza prodotta termoelettricamente nello stato stazionario è data da $P_{th} = -I_{th}V = I_{th}^2R$ e l'efficienza elettronica è $\eta = P_{th} / J_Q$, dove J_Q è il flusso di calore elettronico che lascia il bagno caldo attraverso il quantum dot. Notiamo che P_{th} e η dipendono dal valore di R, il quale può essere quindi variato per ottimizzare le prestazioni del motore. Per stimare l'efficienza del motore, il flusso di calore J_Q è stato calcolato sulla base di parametri sperimentali e tramite una trattazione teorica che includesse tutti gli effetti non lineari [8]. Inoltre, l'analisi delle prestazioni del motore termico si è basata sulle misure di corrente che hanno permesso la determinazione accurata delle temperature dei bagni T_H e T_C . Le

temperature dei bagni sono state determinate misurando la corrente I_{th} in risposta ad una tensione V_{heat} applicata ai capi di un circuito che permetteva il passaggio di corrente attraverso un riscaldatore fotonico con il quale si variava la temperatura dei bagni (Figura 3.c). Tale dispositivo sperimentale era composto da conduttori metallici in contatto con i nano-tubi InAs/InP che compongono il quantum dot, come descritto in figura 3.d.



Figura 3. Dispositivo sperimentale e suo principio di funzionamento. a, imaging tramite microscopia elettronica in trasmissione con modalità a scansione e raccolta anulare ad alto angolo (STEM-HAADF) di un nanofilo semiconduttore eterostrutturato InAs/InP/InAs. **b**, Illustrazione di un motore termico PE basato su QD con energia di risonanza $ε_0$. Il QD è accoppiato tramite effetto tunnel (rate Γ) a serbatoi di elettroni caldi e freddi con distribuzioni di Fermi caratterizzate rispettivamente da T_H, μ_H e T_C, μ_C. Un elettrone che attraversa il QD all'energia $ε_0$ rimuove il calore Q_H dal serbatoio caldo, ne converte una parte in lavoro utile, eV, e deposita la parte restante come calore, Q_C, nel serbatoio freddo. **c**, Il circuito utilizzato per la caratterizzazione termoelettrica è caratterizzato da un resistore variabile R (questo include anche un'impedenza d'ingresso di 10 kΩ del preamplificatore di corrente e una resistenza di 4,5 kΩ dei filtri RC (non mostrato)), un preamplificatore di corrente e una sorgente di tensione V_{ext}. Una fonte di tensione separata, V_{heat} = V^L_{heat} - V^R_{heat} è applicata in una configurazione push-pull per far passare una corrente attraverso un riscaldatore che è disaccoppiato elettricamente dal serbatoio di elettroni caldi. **d**, Immagine SEM in falsi colori di un dispositivo nominalmente identico a quello usato nell'esperimento. I conduttori metallici (gialli) fanno contatto con il nanofilo (verde). I riscaldatori (blu e rosso) passano sopra i fili di contatto e sono isolati da essi da uno strato di ossido high-k. Uno dei riscaldatori (rosso) è usato nell'esperimento per la polarizzazione termica, e l'altro (blu) è inutilizzato. La risultante $\Delta T = T_H - T_C$ è stabilita dal profilo di temperatura del bagno fononico. (*M. Josefsson et al., 2018*).

Tramite un dispositivo a induzione elettrostatica è possibile variare ε_0 , variando una tensione V_G , ed ottimizzare sia P_{th} che η ad ogni dato carico R. Il valore massimo di η è stato raggiunto tra il valore di ε_0 in cui si aveva il picco di I_{th} ed il punto di inversione di I_{th} , ovvero il punto di Carnot. Tuttavia, le fluttuazioni di I_{th} hanno portato ad una significativa dispersione dei dati sperimentali in questo intervallo di ε_0 , perciò ci si è concentrati sulla misurazione del massimo di P_{th} ad ogni valore di R, denotato con P_{max} , per il quale il rapporto segnale-rumore era migliore. È stato trovato che P_{max} ha un picco nell'intervallo di R tra 0,7 e 1,5 $M\Omega$, a seconda del V_{heat} utilizzato, come mostrato in figura 4.a. Denotando con $\eta_{P_{max}}$ l'efficienza stimata a P_{max} , per i valori di R in cui P_{max} ha il picco è stato trovato che $\eta_{P_{max}} = \eta_{CA}$, a conferma delle predizioni teoriche. Ottimizzando poi R per ottenere il massimo valore di $\eta_{P_{max}}$ è stata trovata un'efficienza massima pari a circa $0.7\eta_C$ con una potenza di uscita finita, approssimativamente pari alla metà della P_{max} ottenuta per quello stesso valore di V_{heat} . Tali risultati sono mostrati in figura 5.b.

In conclusione, tali risultati sperimentali dimostrano che nelle condizioni di massima potenza l'efficienza è in accordo con l'efficienza di Curzon-Ahlbor, inoltre l'efficienza massima a cui si ottiene una potenza di uscita finita è superiore al 70% dell'efficienza di Carnot. L'efficienza di Carnot non può essere raggiunta in quanto le imperfezioni sperimentali, che sono inevitabili, rovinano il perfetto filtraggio dell'energia dovuto al quantum dot.



Figura 4 Funzionamento del dispositivo alla massima potenza. a, Potenza P_{max} (simboli), massimizzata rispetto a V_G, confrontata con le previsioni teoriche (linee continue) in funzione di R per due valori di V_{heat} come indicato in figura. I parametri teorici sono $\gamma = 8.9$ GHz e T_C = 0.69 K, T_H = 1.02 K per V_{heat} = 750 mV e T_C = 1.13 K, T_H = 1.83 K per V_{heat} = 1.250 mV come ottenuto dai fit della teoria RTD a I_{th} e G (V_{ext} = 0 V). b, Gli stessi punti di dati per la potenza misurata, P_{max}, come in a, tracciati parametricamente per la stessa gamma di valori R, in funzione della $\eta_{P_{max}}$ associata. Le linee continue sono le previsioni del modello teorico. La freccia indica la direzione dell'aumento di R e le linee tratteggiate verticali indicano la corrispondente η_{CA} , entrambe a $\eta_{CA} = 0.56\eta_{C}$. (*M. Josefsson et al., 2018*).

Conclusioni

In questa tesi abbiamo dato una breve introduzione al campo in rapida crescita della Termodinamica Quantistica. Nel primo capitolo abbiamo discusso come le leggi della termodinamica si riscrivono in meccanica quantistica, estendendo il concetto di entropia nell'ambito quantistico tramite l'entropia di Von Neumann. Abbiamo mostrato, inoltre, come il concetto di entropia sia intimamente legato alla nostra conoscenza parziale dello stato del sistema complessivo. Il secondo principio, come da noi formulato, quantifica questa mancanza di informazione sullo stato del sistema complessivo, affermando che essa aumenta nel tempo. Per la *descrizione efficace* del mezzo di lavoro quantistico e del suo accoppiamento ai reservoirs da noi adottata nel primo capitolo, questa formulazione del secondo principio è vera solo per bagni grandi e senza memoria, oltre che per evoluzioni markoviane dello stato ridotto del sottosistema *S*.

Nel secondo capitolo abbiamo definito un processo markoviano mostrando che quando l'evoluzione di un sistema quantistico aperto segue un tale processo essa è descrivibile tramite un'equazione differenziale. Abbiamo poi accennato a come una master equation markoviana si possa ottenere dalle equazioni microscopiche dei moti usando le approssimazioni di Born-Markov. La markovianità implica che l'ambiente è in grado di dissipare tutta l'informazione ottenuta dal sistema in tempi molto più brevi dei tempi tipici di evoluzione del sistema stesso, assicurando la validità del secondo principio ad ogni istante di tempo. È opportuno osservare che le master equation markoviane rappresentano un potente mezzo di descrizione dei sistemi quantistici aperti debolmente accoppiati a reservoirs all'equilibrio locale, un loro utilizzo inappropriato potrebbe portare a dei risultati errati, come la violazione del secondo principio. Dato l'interesse per i sistemi quantistici aperti fuori dall'equilibrio, studi recenti cercano di accertare la validità dell'approccio delle master equation anche nel caso di reservoirs fuori dall'equilibrio.

Abbiamo poi ricavato la master equation in forma lindbladiana per una particolare classe di sistemi noti come sistemi monocomponenti. Tra i sistemi monocomponenti ci siamo concentrati, nel terzo capitolo, al caso semplice di un quantum dot spinless a singolo livello accoppiato ad uno o due bagni fermionici e, in entrambi i casi abbiamo ricavato la master equation nella forma di Lindblad, dimostrando la validità del primo e del secondo principio ad ogni istante di tempo. Osserviamo che data la semplicità del sottosistema quantistico considerato come modello, le master equation ottenute sono in realtà delle rate equation, ovvero delle equazioni per le sole popolazioni dell'operatore densità ridotto del sottosistema, in quanto le coerenze sono nulle, essendo il dot a singolo livello. In realtà la trattazione qui esposta può essere facilmente generalizzata anche al caso di doppia occupazione, includendo lo spin e gli effetti di bloccaggio coulombiano. Non abbiamo considerato queste configurazioni più complicate in quanto il nostro interesse era centrato sullo studio degli scambi di potenza e calore tra il sottosistema quantistico e i bagni macroscopici.

Abbiamo infine illustrato l'applicazione delle master equation markoviane alla modellizzazione di un motore termico a quantum dot, ottenendo un'efficienza alla massima potenza erogata maggiore del 60% dell'efficienza di Carnot. Si è mostrato che tali risultati teorici sono consistenti con i valori sperimentali ottenuti in rif. [8], osservando che i motori termici quantistici possono rappresentare una valida risorsa tecnologica per i dispositivi miniaturizzati o per il raffreddamento di sistemi quantistici.

Appendice

Ensemble statistico e stato termico

Un sistema macroscopico è un sistema composto da un numero macroscopico di gradi di libertà, dell'ordine del numero di Avogadro $N_A \approx 6,02 \times 10^{23}$, per i quali è impossibile dare le condizioni iniziali, che nel caso di gradi di libertà di tipo quantistico significa assegnarne un set completo di osservabili in commutazione, ed è impossibile perciò ottenerne l'evoluzione esatta. Lo studio di un tale sistema è oggetto della Meccanica Statistica la quale si propone di ottenere le proprietà medie del sistema macroscopico, cioè le sue proprietà termodinamiche, tenendo conto delle interazioni che governano la dinamica degli oggetti microscopici che lo compongono.

Tale descrizione probabilistica si basa sui concetti di *microstato* e *macrostato* del sistema. Il microstato è definito dalla funzione d'onda del sistema nel caso della meccanica quantistica, o da tutte le coordinate e momenti del sistema nel caso della fisica classica. Il macrostato è caratterizzato da poche quantità macroscopiche (ad esempio energia, volume, numero di particelle...). Durante la sua evoluzione il sistema transirà tra i vari microstati e la probabilità che esso venga osservato in un certo macrostato è legata alla probabilità che si verifichino dei particolari microstati ad esso corrispondenti. L'insieme di tutti i microstati che rappresentano un macrostato, pesati tramite la frequenza con cui essi si verificano, è indicato come *ensemble statistico*. Da come è definito, l'operatore densità ha tutte le caratteristiche necessarie a descrivere lo stato di un ensemble statistico.

La descrizione di un sistema tramite l'*ensemble statistico* si basa su due assunti fondamentali: l'ipotesi di *equilibrio termodinamico*, con la quale si assume che il sistema venga osservato dopo tempi sufficientemente lunghi in modo che i valori medi delle sue grandezze termodinamiche siano costanti ed esse subiscano solo piccole fluttuazioni attorno a tali valori medi, e l'*ipotesi di ergodicità*, con la quale si assume che tutti i possibili microstati vengano esplorati in un tempo breve rispetto alla durata tipica della misurazione. Dall'ipotesi di equilibrio termodinamico segue che l'operatore densità dell'ensemble è stazionario e quindi, dall'equazione di Liouville, ciò implica

$$\left[\widehat{H},\widehat{\rho}\right]=0$$

da tale commutazione segue che $\hat{\rho}$ può essere espressa come una funzione esplicita di \hat{H} , dall'ipotesi di ergodicità essa è funzione solo di \hat{H} (cfr. capitolo III [3]), inoltre $\hat{\rho}$ è diagonale sulla base delle autofunzioni di \hat{H} . Così la probabilità che un sottosistema scelto a caso da un ensemble si trovi nell'autostato $|n\rangle$ di \hat{H} è determinata dalla *popolazione* ρ_{nn} ed è una funzione del corrispondente autovalore E_n . La dipendenza funzionale di ρ_{nn} da E_n dipende da qual è il sistema in esame, ovvero dall'ensemble che lo descrive.

Un sistema isolato è un sistema che non interagisce in alcun modo con l'ambiente circostante, un esempio di sistema isolato è l'*universo termodinamico*. Tale sistema dal punto di vista statistico è descritto dall'*ensemble micro-canonico*. In un ensemble micro-canonico ognuno dei microstati dell'ensemble è composto da un numero fissato di particelle N contenute in un volume V e in un intervallo energetico $E_0 \le E \le E_0 + \Delta$, dove $\Delta \ll E_0$ poiché stiamo

guardando il sistema all'equilibrio termodinamico. Se indichiamo con Γ il numero totale di questi microstati, poiché dall'ipotesi di ergodicità c'è *a priori* uguale probabilità di trovare il sistema in uno di questi microstati e tali probabilità sono scorrelate, allora nella rappresentazione degli autostati dell'energia l'operatore densità sarà diagonale e dato da

$$\rho_{nn} = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma} & per \ E_0 \le E \le E_0 + \Delta \\ 0 & altrimenti. \end{cases}$$

Un sistema chiuso è un sistema che interagisce con l'ambiente circostante tramite scambi di energia ma non di materia. Un tale sistema è descritto dall'ensemble canonico e ai fini della descrizione statistica si presuppone che sistema ed ambiente siano debolmente interagenti. La situazione è schematizzabile come il caso di un sistema accoppiato ad un termostato a temperatura T, all'equilibrio termodinamico il sistema acquisirà la temperatura del termostato, per cui in questo ensemble le variabili macroscopiche che descrivono lo stato del sistema sono T,V, ed N. Anche in questo caso ogni microstato è equiprobabile, ma il numero di microstati relativi ad uno stato in cui il sistema può essere trovato con energia E_n dipende dalla temperatura tramite il peso statistico di Boltzmann, così sulla base degli autostati dell'energia l'operatore densità è dato da

$$\rho_{nm} = A \ e^{-\beta E_n} \ \delta_{nm} \tag{A.1}$$

dove ρ_{nn} è la probabilità di trovare il sistema nello stato *n* ad energia E_n , con $\beta = 1 / k_B T$ ed A costante di normalizzazione che può essere ricavata imponendo $Tr\hat{\rho} = 1$. Ponendo $Z = A^{-1}$ e facendo la traccia di entrambi i membri della (A.1) troviamo che l'operatore densità del sistema nell'ensemble canonico è dato da

dove Z è la *funzione di partizione*, la quale esprime le proprietà statistiche di un sistema all'equilibrio. Da come è definita Z risulta che tutte le caratteristiche dell'ensemble canonico dipendono dalla temperatura T tramite la costante di Boltzmann k_B .

In generale un sistema può interagire con l'ambiente circostante scambiando sia energia che particelle, in questo caso si parla di *sistema aperto* e l'ensemble statistico che descrive tale sistema è *l'ensemble gran-canonico*. Ovviamente la situazione in esame è quella in cui questi scambi di energia e di particelle sono delle piccole fluttuazioni intorno al valore medio dell'energia e del numero di particelle dell'ensemble canonico, il numero macroscopico di gradi di libertà è proprio ciò che consente di domare queste fluttuazioni. Poiché ora il sistema può scambiare particelle col resto dell'universo allora, all'equilibrio termodinamico, la sua funzione di partizione sarà data dalla somma delle funzioni di partizione di tutti i casi in cui il sistema è composto da un numero di particelle *N* che va da 0 a + ∞ nelle quali per ogni valore di *N* fissato sarà sottratta una quantità μN agli autovalori dell'energia, in quanto, come ci aspettiamo, al variare di *N* avremo un diverso spettro di autovalori di \hat{H} . L'ensemble gran canonico è così una collezione pesata di più ensemble canonici corrispondenti a N = 0, 1, 2, ..., ed in questo ensemble lo stato del sistema è descritto dal seguente operatore densità:

$$\hat{\tau}_{\beta,\mu} = \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}{Z} \qquad \qquad \text{con} \qquad Z = Tr\{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\} \qquad (A.3)$$

dove μ è il *potenziale chimico*, ed è un moltiplicatore di Lagrange che assicura la conservazione del numero medio di particelle. Dalla (A.3) notiamo che, in tali circostanze, all'equilibrio il sistema acquisisce non solo la temperatura del resto dell'universo ma anche il suo potenziale chimico. Questo stato è da noi chiamato *stato termico* ed indicato con $\hat{\tau}_{\beta,\mu}$, nella nostra trattazione, quando accoppiamo il sottosistema prettamente quantistico ad uno o più reservoirs, consideriamo i reservoirs in uno stato termico durante l'evoluzione del sistema, cioè ognuno ad una fissata temperatura ed un fissato potenziale chimico. Questa è la modellizzazione classica di reservoir: un sistema macroscopico con grandezze intensive fissate, indipendentemente dalla quantità di grandezze estensive scambiate col sottosistema a cui è accoppiato.

Una trattazione più esaustiva del concetto di ensemble statistico è svolta su [4].

Bibliografia

- [1] Patrick P. Potts, *Introduction to Quantum Thermodynamics* (Lecture Notes), <u>arXiv:1906.07439v2</u>
- [2] P.Mazzoldi, M.Nigro, C.Voci, Fisica, Volume I (seconda edizione), EdiSES, 2003
- [3] P.Caldirola, R.Cirelli, G.M.Prosperi, Introduzione alla fisica teorica (2003), UTET
- [4] N. Manini, Introduction to the physics of matter: basic atomic, molecular, and solidstate physics, Springer, 2014.
- [5] Michael A. Nielsen, Isaac L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information*, Cambringe, 2000.
- [6] A. Rivas and S. F. Huelga. *Open Quantum Systems: An Introduction*. SpringerBriefs in Physics, (Springer Berlin Heidelberg 2012).
- [7] John Preskill, *Quantum Information and Computation*, California Institute of Technology, 1998.
- [8] M. Josefsson, A. Svilans, A. M. Burke, E. A. Hoffmann, S. Fahlvik, C. Thelander, M. Leijnse, and H. Linke. A quantum-dot heat engine operating close to the thermodynamic effciency limits. Nature Nanotechnol. 13, 920 (2018).
- [9] Riccardi, Juri & Donatini, Franco. (2009). Sulla massima potenza ottenibile da una macchina termica.