

Fondamenti della meccanica statistica

Alberto Tacchella

2 Dicembre 2003

1 Introduzione

È noto che qualunque sistema macroscopico, per esempio una mole di gas, è composto da un numero enorme ($\sim 10^{23}$) di molecole, singolarmente assimilabili a punti materiali. In linea di principio, se ad un certo istante di tempo t_0 lo stato di tutte queste molecole fosse noto saremmo in grado di calcolare l'evoluzione del sistema ad ogni istante successivo per mezzo dell'equazione di Newton, se trattiamo il sistema classicamente, o di Schrödinger se lo trattiamo quantisticamente. In entrambi i casi, le equazioni del moto che ne risultano sono invarianti per trasformazioni di time reversal.

D'altra parte, i sistemi macroscopici possono essere descritti anche ad un livello più alto, ignorando del tutto il loro substrato molecolare. In questo approccio, lo stato del sistema è descritto da un numero ridotto di *coordinate termodinamiche* definite operativamente (ne sono esempi pressione, temperatura, volume, ecc.). Inoltre tale descrizione è autoconsistente, nel senso che l'evoluzione del sistema è espressa da equazioni che non fanno intervenire alcuna grandezza microscopica. Tuttavia, queste equazioni *non* sono invarianti per time reversal: per esempio esiste una quantità, l'entropia, che non può decrescere nel tempo finché il sistema è mantenuto isolato.

Da queste premesse è chiaro che le leggi “di alto livello”, cioè le leggi della termodinamica, non possono essere dedotte *solo* a partire dalla dinamica molecolare. È necessaria qualche ipotesi ulteriore che permetta il manifestarsi dell'irreversibilità: queste sono le ipotesi che stanno alla base della meccanica statistica.

A un livello intermedio tra la descrizione molecolare e quella termodinamica si situa la **master equation**:

$$\frac{dP_j}{dt} = \sum_{j'} (W_{jj'} P_{j'} - W_{j'j} P_j) \quad (1)$$

In essa j e j' sono indici che etichettano gli stati del sistema (come preciseremo meglio in seguito), $P_j(t)$ è la probabilità che il sistema si trovi nel j -esimo stato al tempo t , e $W_{jj'}$ è la probabilità per unità di tempo di una transizione dallo stato j' allo stato j . Il significato dell'equazione è intuitivamente chiaro: la variazione di P_j per unità di tempo è uguale alla probabilità che il sistema salti

nello stato j da un qualunque altro stato, meno la probabilità che il sistema salti da j ad un qualunque altro stato. Le $W_{jj'}$ dipendono dalla struttura del sistema, mentre le $P_j(t)$ descrivono la situazione al tempo t ; queste ultime sono soggette all'ulteriore ovvia condizione $\sum_j P_j(t) = 1$.

Le proprietà delle soluzioni della master equation sono state studiate dettagliatamente nella letteratura matematica; in particolare si dimostra che ogni sua soluzione tende, nel limite $t \rightarrow \infty$, a raggiungere una distribuzione asintotica di equilibrio: essa quindi non è più invariante per time reversal. Ne segue che, se vogliamo far vedere in che modo emerga l'irreversibilità, è sufficiente derivare la (1) sulla base delle caratteristiche della dinamica molecolare e di assunzioni aggiuntive, la cui natura è da chiarirsi.

2 Derivazione classica

Consideriamo un insieme di N molecole interagenti tra loro con un opportuno potenziale, e sia n il numero di gradi di libertà del sistema così ottenuto (se non ci fossero interazioni sarebbe semplicemente $n = 3N$). Classicamente, lo stato del sistema è descritto da un punto mobile P in uno spazio delle fasi a $2n$ dimensioni (tradizionalmente chiamato Γ -spazio) su cui possiamo introdurre coordinate canoniche q^1, \dots, q^n e p_1, \dots, p_n . Se H è l'hamiltoniana del sistema, l'evoluzione di P è descritta dalle equazioni di Hamilton:

$$\frac{dq^i}{dt} = \frac{\partial H(q, p)}{\partial p_i} \quad \text{e} \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H(q, p)}{\partial q^i}$$

($i = 1 \dots n$) che, unitamente alla conoscenza dello stato iniziale, permettono di conoscere lo stato del sistema ad un qualunque istante successivo.

Per semplicità, nel seguito supporremo sempre che la dipendenza di H dalle p_i sia quadratica¹; allora $H(q, p) = H(q, -p)$ ed è chiaro che a partire da ogni soluzione

$$\begin{cases} q^i = q^i(t) \\ p_i = p_i(t) \end{cases}$$

delle equazioni di Hamilton è possibile ottenere una seconda soluzione semplicemente ponendo

$$\begin{cases} q^i = q^i(-t) \\ p_i = -p_i(-t) \end{cases}$$

In altre parole, la trasformazione $(q, p) \rightarrow (q, -p)$ nel Γ -spazio porta orbite del sistema in orbite del sistema (percorse in senso inverso). Questa conclusione si riassume dicendo che "la meccanica classica è invariante per trasformazioni di time reversal".

¹Ciò è falso, ad esempio, in presenza di campi magnetici o se il sistema si trova in quiete in un riferimento rotante. In casi come questi la trasformazione di time reversal diventa più complessa della semplice sostituzione $t \rightarrow -t$.

Bisogna notare che la traiettoria descritta da P nel Γ -spazio, pur essendo di classe C^∞ , apparirà su una scala di lunghezza macroscopica come estremamente turbolenta, e di fatto costituita da una serie di salti improvvisi da uno stato all'altro. Oltre a ciò occorre rimarcare l'estrema sensibilità ai dati iniziali del problema: due sistemi uguali che partono da stati microscopicamente vicini (per esempio, che differiscono solo per la posizione di qualche molecola) possono ritrovarsi, a seguito delle rapide collisioni tra una molecola e l'altra, in due regioni estremamente lontane del Γ -spazio. Sono proprio queste caratteristiche che ci permetteranno nel seguito di trattare l'evoluzione del sistema come un processo casuale.

Una **grandezza termodinamica** A associata al sistema è una funzione a valori reali definita sul Γ -spazio: $A(q, p)$. È noto che qualsiasi operazione di misura determinerà A solo a meno di una certa precisione finita Δa : possiamo sfruttare questo fatto per "discretizzare" i possibili valori di A in una successione (numerabile) di intervalli, ciascuno di ampiezza Δa :

$$\dots, a_{-2}, a_{-1}, a_0, a_1, a_2 \dots \text{ con } a_{\mu+1} - a_\mu = \Delta a$$

Con questa operazione abbiamo che ciascuna grandezza termodinamica definisce sul Γ -spazio una famiglia di luoghi di punti del tipo

$$a_\mu \leq A(q, p) \leq a_{\mu+1} \quad (2)$$

al variare di $\mu \in \mathbb{Z}$; la misura di A determina a quale di questi luoghi appartiene P (il punto rappresentativo del sistema).

La determinazione dello stato macroscopico del sistema sarà compiuta una volta che si siano misurate un certo numero di grandezze termodinamiche diverse, diciamo m ; indicheremo ciascuna di esse con la notazione $A^{(k)}(q, p)$ ($k = 1 \dots m$). La misurazione simultanea di tutte queste grandezze equivale ad asserire che P si trova nell'intersezione di tutti gli m insiemi (2) definiti da ciascuna grandezza:

$$a_\mu^{(k)} \leq A^{(k)}(q, p) \leq a_{\mu+1}^{(k)} \quad \forall k$$

Regioni di questo tipo saranno chiamate **celle di fase** e rappresentano la migliore approssimazione al concetto di "stato" a cui il nostro osservatore macroscopico può aspirare. Si noti che la generica cella c_j avrà un volume pari a

$$G_j = \int_{c_j} dq^1 \dots dq^n dp_1 \dots dp_n$$

Naturalmente ad ogni cella di fase sono associati infiniti stati microscopici, cioè infiniti punti del Γ -spazio, che però non possono essere discriminati dall'osservatore macroscopico. Da ognuno di questi punti ha origine un'orbita del sistema, e per di più un qualunque insieme di tali punti dà origine a un fascio di orbite che si espandono velocemente in tutte le direzioni, seguendo percorsi molto complicati e irregolari. Ne segue che se P si trova nella j -esima cella all'istante $t = 0$, ad un successivo istante $t > 0$ esso potrà trovarsi in una qualunque altra cella.

Sembra così che le osservazioni macroscopiche non siano assolutamente in grado di fornire abbastanza informazioni per poter costruire delle equazioni del moto deterministiche che coinvolgano solo le celle di fase. Si direbbe piuttosto che il punto P evolva come in un *processo diffusivo*, tale e quale (per esempio) al moto Browniano nello spazio tridimensionale. Per questo motivo può essere ragionevole studiare la situazione usando i metodi propri della teoria della diffusione, cioè come un processo *stocastico*.

Supponiamo che il sistema si trovi inizialmente nella j -esima cella e consideriamo un ensemble \mathcal{E} che all'istante $t = 0$ abbia densità costante in c_j e nulla al di fuori. Definiamo la probabilità del sistema di essere nella cella j' al tempo t (e scriviamo $T_{j'j}(t)$) come quella frazione dell'ensemble che si trova al tempo $t > 0$ nella cella $c_{j'}$. Dalla definizione è chiaro che devono valere le seguenti tre proprietà:

$$T_{j'j}(0) = \delta_{j'j} \text{ (all'istante zero il sistema è senz'altro nella cella } c_j); \quad (3a)$$

$$T_{j'j}(t) \geq 0 \text{ (tutte le probabilità sono non negative);} \quad (3b)$$

$$\sum_{j'} T_{j'j}(t) = 1 \text{ (ad ogni istante il sistema si trova in qualche cella).} \quad (3c)$$

Introduciamo ora la fondamentale:

Ipotesi di casualità. L'evoluzione del sistema è un processo di Markov: ad ogni istante di tempo P si muove in maniera indipendente dalla sua storia passata.

Questa ipotesi si concretizza matematicamente nell'equazione di Chapman-Kolmogorov:

$$T_{j'j}(t_1 + t_2) = \sum_{j''} T_{j'j''}(t_2) T_{j''j}(t_1) \quad (4)$$

L'interpretazione fisica è la seguente. Facciamo evolvere l'ensemble \mathcal{E} sopra descritto fino al tempo $t = t_1$; ciò fatto, nella generica cella di fase $c_{j''}$ avremo per definizione esattamente $T_{j''j}(t_1)$ punti di \mathcal{E} , distribuiti in qualche modo complicato. Supponiamo di *redistribuire uniformemente* questi punti su ciascuna $c_{j''}$; dopo questa operazione facciamo evolvere gli ensemble così ottenuti da $t = t_1$ fino a $t = t_2$. Infine, contiamo il numero di punti di \mathcal{E} che si trovano in ogni cella e confrontiamo questi valori con $T_{j'j}(t_1 + t_2)$, cioè con la frazione di punti di \mathcal{E} che si troverebbe in ogni cella a seguito di un'evoluzione indisturbata per il tempo $t_1 + t_2$. Se si ottiene lo stesso risultato, la diffusione in esame è un processo di Markov.

In altre parole, l'equazione di Chapman-Kolmogorov asserisce che l'operazione di redistribuzione intermedia non ha alcuna influenza sul risultato. Poiché l'effetto di questa redistribuzione è quello di *cancellare* tutte le informazioni che riguardano la storia passata dei vari punti dell'ensemble, si tratta effettivamente di una formalizzazione dell'ipotesi di casualità.

Allo stesso tempo si capisce anche come questa ipotesi sia proprio ciò che mancava alla dinamica molecolare per poter dare origine a leggi di livello superiore. Infatti, se esistono delle equazioni deterministiche che si basano solo sulla

conoscenza della cella di fase occupata dal sistema, allora la posizione esatta di P all'interno della cella dev'essere in un qualche senso inessenziale. E allora è chiaro che la redistribuzione dei punti dell'ensemble all'interno della cella di fase non può influire sulla distribuzione finale.

Dimostriamo ora che l'ipotesi di casualità conduce alla master equation; a tale scopo, cerchiamo una versione differenziale della (4). Definiamo anzitutto la matrice delle **probabilità di transizione** W come segue:

- se $j' \neq j$, allora $W_{j'j}$ è la probabilità per unità di tempo che P passi dalla cella c_j alla cella $c_{j'}$;
- se $j' = j$ allora $W_{j'j} = 0$.

In altre parole la diagonale principale è nulla per definizione. Poniamo altresì

$$K_{j'} = \sum_{j''} W_{j''j'}$$

Il significato di $K_{j'}$ è dunque quello di probabilità (per unità di tempo) che il sistema abbandoni la cella j' .

Consideriamo ora l'evoluzione del sistema per un intervallo di tempo Δt infinitesimo. Allora $T_{j'j}$ si può esprimere come segue:

$$T_{j'j}(\Delta t) = W_{j'j}\Delta t + \delta_{j'j}(1 - K_{j'}\Delta t) \quad (5)$$

in cui il secondo addendo gestisce il caso $j' = j$ (permanenza del sistema nella cella originaria). Che la (5) sia corretta lo si può verificare anche calcolando esplicitamente $\sum_{j'} T_{j'j}$ che corrisponde ad una certezza, come deve essere in virtù della proprietà (3c).

Valutiamo ora $T_{j'j}(t + \Delta t)$ usando l'equazione di Chapman-Kolmogorov e sostituendo la (5):

$$\begin{aligned} T_{j'j}(t + \Delta t) &= \sum_{j''} (W_{j'j''}\Delta t + \delta_{j'j''}(1 - K_{j'}\Delta t)) T_{j''j}(t) \\ &= \sum_{j''} (W_{j'j''}T_{j''j}(t)\Delta t + \delta_{j'j''}T_{j''j}(t) - K_{j'}\delta_{j'j''}T_{j''j}(t)\Delta t) \end{aligned} \quad (6)$$

Questa uguaglianza si riscrive facilmente come un rapporto incrementale portando a primo membro l'addendo $\sum_{j''} \delta_{j'j''}T_{j''j}(t) = T_{j'j}(t)$ e dividendo tutto per Δt :

$$\frac{T_{j'j}(t + \Delta t) - T_{j'j}(t)}{\Delta t} = \sum_{j''} (W_{j'j''}T_{j''j}(t) - K_{j'}\delta_{j'j''}T_{j''j}(t))$$

Passando al limite per $\Delta t \rightarrow 0$ e ricordando la definizione dei $K_{j'}$, si ottiene in definitiva

$$\frac{d}{dt}T_{j'j}(t) = \sum_{j''} (W_{j'j''}T_{j''j}(t) - W_{j''j'}T_{j'j}(t)) \quad (7)$$

Introduciamo le probabilità di occupazione $P_{j'}(t)$ (probabilità che il sistema sia nella cella $c_{j'}$ al tempo t):

$$P_{j'}(t) = \sum_j T_{j'j}(t) P_j(0) \quad (8)$$

La (7) ci dice allora che

$$\frac{d}{dt} P_{j'}(t) = \sum_j \frac{dT_{j'j}}{dt} P_j(0) = \sum_j \sum_{j''} (W_{j'j''} T_{j''j}(t) - W_{j''j'} T_{j'j}(t)) P_j(0)$$

ossia

$$\frac{d}{dt} P_{j'}(t) = \sum_{j''} (W_{j'j''} P_{j''}(t) - W_{j''j'} P_{j''}(t))$$

che è proprio la (1).

3 Derivazione quantistica

Nei fenomeni che avvengono su scala atomica la meccanica classica cade in difetto, e va sostituita con la meccanica quantistica. Mostriamo adesso che, partendo da una descrizione quantistica del moto delle molecole e formulando assunzioni analoghe all'ipotesi di casualità (ma in qualche senso più sottili), si arriva ugualmente² all'espressione (1).

Nell'approccio quantistico lo stato microscopico del nostro sistema di N molecole sarà descritto da un vettore³ $|\psi(t)\rangle$ in uno spazio di Hilbert complesso \mathcal{H} . La sua evoluzione è descritta dall'equazione (temporale) di Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (9)$$

dove H è l'operatore hamiltoniano. Quest'ultimo sarà senz'altro *indipendente dal tempo* (perché il sistema è isolato) e darà origine unicamente ad uno *spettro discreto*, eventualmente numerabile (perché il sistema non è libero di andare all'infinito).

La generica soluzione della (9) si scrive come variazione delle condizioni di interferenza tra le ampiezze dello stato in rappresentazione energia:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |u_n\rangle \langle u_n | \psi(0)\rangle \quad (10)$$

dove $|u_n\rangle$ è l'autovettore dell'hamiltoniano relativo all'autovalore E_n . Si noti che H comprende l'interazione, e quindi il suo spettro può avere degenerazione

²Storicamente, la master equation fu derivata per la prima volta da Pauli (1928) proprio in ambito quantistico, identificando gli stati macroscopici con i singoli autostati di un hamiltoniano imperturbato e le probabilità di transizione con il modulo quadro degli elementi di matrice della perturbazione. Questa interpretazione è in realtà infondata (sebbene porti talvolta a risultati corretti), come mostreremo.

³Più precisamente da un *raggio*, cioè da un vettore di norma unitaria e fase qualunque.

solo accidentale. Per semplicità supporremo nel seguito che non vi siano del tutto autovalori degeneri.

È nuovamente essenziale sottolineare che il calcolo esplicito degli autostati di H è assolutamente impossibile, ancora più di quanto già non fosse il calcolo della traiettoria classica nel Γ -spazio.

Poichè il sistema possiede analogo classico, la posizione è un'osservabile massima. In questa rappresentazione la (9) si scrive

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = H\psi(x, t) \quad (11)$$

Supponendo H reale⁴, l'invarianza per time reversal segue allora dal fatto che, se $\psi(x, t)$ è una soluzione della (11), la funzione d'onda coniugata $\psi^*(x, t)$ (che corrisponde allo stato temporalmente invertito di $|\psi\rangle$) soddisfa l'equazione

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} = H\psi^*(x, t)$$

che si ottiene dalla (11) prendendo il coniugato di ambo i membri. Quindi, se $\psi(x, t)$ è una soluzione della (9) lo è anche $\psi^*(x, -t)$. Sotto questo punto di vista, meccanica classica e quantistica non presentano alcuna differenza⁵.

Ad ogni grandezza fisica definita sul sistema corrisponde un operatore autoaggiunto A definito su \mathcal{H} . Nella rappresentazione in cui H è diagonale, a questo operatore sarà associata la matrice

$$A_{mn} = \langle u_m | A | u_n \rangle$$

oppure, in descrizione di Heisenberg:

$$A(t)_{mn} = A_{mn} e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t} \quad (12)$$

Da ciò si vede che A è una costante del moto se e solo se $[H, A] = 0$, ossia se e solo se A_{mn} è diagonale.

Dobbiamo ora affrontare il problema di come si possano distinguere le quantità macroscopicamente osservabili dalle altre. Cominciamo notando che gli elementi di A_{mn} che sono *lontani dalla diagonale principale* sono associati a rapide variazioni di A nel tempo. Più precisamente, sia ΔE la minima differenza di energia nel sistema misurabile macroscopicamente. Secondo la (12) gli elementi di matrice per cui $|E_m - E_n| > \Delta E$ subiranno nel corso dell'evoluzione fluttuazioni di periodo $\frac{\hbar}{|E_m - E_n|}$, e quindi macroscopicamente inosservabili per via della piccolezza di \hbar .

Questo fenomeno suggerisce che le quantità che variano apprezzabilmente nel tempo da un punto di vista macroscopico sono quelle che nella rappresentazione energia sono "quasi-diagonali", cioè hanno elementi di matrice non nulli solo

⁴ Anche in questo caso, ciò esclude la presenza di campi magnetici e riferimenti rotanti.

⁵ Ciò è vero perchè il sistema è isolato, e l'evoluzione che consideriamo è quella dovuta al suo hamiltoniano. Sull'invarianza per time reversal delle operazioni di misura, che richiedono un'interazione con l'esterno, il dibattito è di fatto ancora aperto.

vicino alla diagonale principale. Questa proprietà essenziale si può anche vedere come segue: gli elementi di matrice del commutatore $[H, A]$ sono dati da

$$[H, A]_{mn} = \langle u_m | HA | u_n \rangle - \langle u_m | AH | u_n \rangle = (E_m - E_n) A_{mn}$$

Se richiediamo che A_{mn} sia trascurabile per livelli energetici distanti tra loro abbiamo che $[H, A]_{mn}$ è sempre prossimo a zero. Così le quantità macroscopiche sono quelle per cui è “approssimativamente” $[H, A] = 0$.

Costruiamo adesso l’analogo delle “celle di fase” classiche; per semplicità, limitiamoci al caso in cui esiste una sola osservabile macroscopica A . Partiamo col suddividere lo spettro dell’energia in intervalli di lunghezza ΔE (tra cui quindi sia possibile discriminare con osservazioni macroscopiche); otteniamo così una sequenza numerabile di intervalli (*shell*) che etichettiamo con un indice μ . Ogni shell contiene tanti livelli energetici microscopici:

$$H = \sum_n |u_n\rangle E_n \langle u_n| = \sum_\mu \sum_{n \in \mu} |u_n\rangle E_n \langle u_n|$$

In ciascuno shell individuamo un valore medio di riferimento E_μ . Possiamo quindi definire un operatore hamiltoniano “troncato”:

$$\tilde{H} = \sum_\mu E_\mu \sum_{n \in \mu} |u_n\rangle \langle u_n|$$

Chiaramente la grandezza macroscopica “energia” è rappresentata ugualmente bene da \tilde{H} .

Consideriamo ora A . Esso si scrive

$$A = \sum_n \sum_m |u_m\rangle A_{mn} \langle u_n|$$

Cancelliamo da A_{mn} tutti gli elementi che collegano due shell diversi. Otteniamo così un nuovo operatore A' dato da

$$A' = \sum_\mu \sum_{n \in \mu} \sum_{m \in \mu} |u_m\rangle A_{mn} \langle u_n|$$

Possiamo considerare piccolo l’errore commesso nel passare da A ad A' , perchè per ipotesi gli unici elementi non nulli di A_{mn} sono quelli per cui è $|E_m - E_n| \ll \Delta E$. Il nuovo operatore A' commuta con l’hamiltoniano troncato \tilde{H} , per cui i due possono essere diagonalizzati simultaneamente tramite una trasformazione unitaria (diversa per ogni shell). Ne risulta, per ogni valore di μ , un sistema completo di ket $|\chi_\rho^\mu\rangle$ tali che

$$\begin{cases} \tilde{H} |\chi_\rho^\mu\rangle = E_\mu |\chi_\rho^\mu\rangle \\ A' |\chi_\rho^\mu\rangle = A_\rho^\mu |\chi_\rho^\mu\rangle \end{cases}$$

Dividiamo ora lo spettro di A' in intervalli di grandezza ΔA (ancora una volta, ΔA sarà pari alla più piccola differenza nei valori di A macroscopicamente

rilevabile); è implicita in ciò la richiesta che ciascuno di questi intervalli contenga un gran numero di autovalori A_ρ^μ diversi. Etichettiamo questi nuovi shell con l'indice ν . Possiamo definire un operatore troncato sostituendo tutti gli autovalori A_ρ^μ (per $\rho \in \nu$) con un valore medio A_ν^μ opportunamente scelto:

$$\tilde{A} = \sum_\mu \sum_\nu A_\nu^\mu \sum_{\rho \in \nu} |\chi_\rho^\mu\rangle \langle \chi_\rho^\mu|$$

Per costruzione, finchè usiamo misure macroscopiche la grandezza A sarà rappresentata ugualmente bene dall'operatore troncato \tilde{A} .

Il passo finale consiste nell'osservare che i vettori $|\chi_\rho^\mu\rangle$ al variare di $\rho \in \nu$ generano un sottospazio lineare di \mathcal{H} , che identifichiamo con la cella di fase quantistica. Per semplicità rietichettiamo le celle con l'unico indice j anzichè i due indici μ e ν . Ciascuna cella avrà una dimensione finita, diciamo G_j , in generale ancora molto grande. Scriveremo d'ora in poi $|\xi_{ji}\rangle$ per indicare un qualunque sistema ortonormale (eventualmente gli stessi $|\chi_\rho^\mu\rangle$) che faccia da base per la j -esima cella ($i = 1 \dots G_j$).

I vettori $|\xi_{ji}\rangle$ formano un insieme comune di autovettori degli operatori troncati \tilde{H} e \tilde{A} , si ha cioè

$$\begin{cases} \tilde{H}|\xi_{ji}\rangle = E_j|\xi_{ji}\rangle \\ \tilde{A}|\xi_{ji}\rangle = A_j|\xi_{ji}\rangle \end{cases}$$

dove E_j e A_j sono nuove notazioni per E_μ e A_ν^μ , rispettivamente.

Riassumendo, abbiamo definito, partendo dall'ipotesi che $[H, A]$ fosse approssimativamente nullo, operatori troncati \tilde{H} e \tilde{A} macroscopicamente indistinguibili da H e A e che commutano tra di loro; le celle di fase si identificano allora con i loro autospazi comuni, generati dal sistema ortonormale dei $|\xi_{ji}\rangle$. Il generico stato $|\psi\rangle$ del sistema si scriverà su questa base nella maniera usuale:

$$|\psi\rangle = \sum_j \sum_{i=1}^{G_j} |\xi_{ji}\rangle \langle \xi_{ji}|\psi\rangle \quad (13)$$

Possiamo dunque definire la probabilità di occupazione della j -esima cella semplicemente come

$$P_j(t) = \sum_{i=1}^{G_j} |\langle \xi_{ji}|\psi(t)\rangle|^2 \quad (14)$$

Il valor medio (nel senso quantistico del termine) della grandezza A sarà allora, usando la (13):

$$\langle \psi|A|\psi\rangle \simeq \langle \psi|\tilde{A}|\psi\rangle = \sum_j A_j |\langle \xi_{ji}|\psi\rangle|^2 = \sum_j A_j P_j$$

Con ciò abbiamo ottenuto una descrizione macroscopica del sistema in termini delle sole probabilità P_j . Si noti che non è stato necessario parlare di ensemble:

il concetto di stato quantistico infatti porta già in sé l'idea di una distribuzione di probabilità sullo spazio delle fasi.

Possiamo ora affrontare il problema di derivare la master equation, cioè di trovare le leggi di evoluzione per le P_j . La (14) mostra che questo problema si riduce a determinare le ampiezze $\langle \xi_{ji} | \psi(t) \rangle$ in funzione delle $\langle \xi_{ji} | \psi(0) \rangle$. Indicando d'ora in poi per brevità con $U(t, 0)$ l'operatore (unitario) di evoluzione del sistema, si ha:

$$\langle \xi_{ji} | \psi(t) \rangle = \langle \xi_{ji} | U(t, 0) | \psi(0) \rangle = \sum_{j'} \sum_{i'=1}^{G_{j'}} \langle \xi_{ji} | U(t, 0) | \xi_{j'i'} \rangle \langle \xi_{j'i'} | \psi(0) \rangle$$

Sostituendo la precedente nella (14) e riordinando le sommatorie si ottiene:

$$P_j(t) = \sum_{j'} \sum_{j''} \sum_{i'=1}^{G_{j'}} \sum_{i''=1}^{G_{j''}} \left(\sum_{i=1}^{G_j} \langle \xi_{ji} | U(t, 0) | \xi_{j'i'} \rangle \langle \xi_{ji} | U(t, 0) | \xi_{j''i''} \rangle^* \right) \langle \xi_{j'i'} | \psi(0) \rangle \langle \xi_{j''i''} | \psi(0) \rangle^* \quad (15)$$

La (15) mostra che $P_j(t)$ **non** è determinato unicamente dalla conoscenza delle probabilità all'istante iniziale $P_j(0)$; è invece necessaria la conoscenza del sistema a livello microscopico. Questo risultato era in un certo senso inevitabile, perchè finora non abbiamo introdotto alcuna considerazione di tipo statistico.

A questo punto, l'approccio standard consiste nel rimettere in gioco il concetto di ensemble, sulla falsariga di quanto fatto classicamente. Più in dettaglio, si suppone che l'equazione per $P_j(t)$ debba essere mediata su un ensemble di sistemi nello stesso stato macroscopico, e si postula che:

$$\overline{\langle \xi_{j'i'} | \psi(0) \rangle \langle \xi_{j''i''} | \psi(0) \rangle^*}^{\text{ens}} = \delta_{j'j''} \delta_{i'i''} \frac{P_{j'}(0)}{G_{j'}} \quad (16)$$

La precedente contiene sia un "postulato di eguale probabilità a priori", sia un "postulato delle fasi casuali". Si assume cioè da un lato che i diversi stati $|\xi_{ji}\rangle$ contenuti in ciascuna cella di fase abbiano eguale probabilità di essere occupati dal sistema, e dall'altro che lo stato iniziale sia privo di coerenze. Chiaramente la (16) porta al risultato desiderato, perchè sostituita nella (15) da:

$$P_j(t) = \sum_{j'} \frac{1}{G_{j'}} \sum_{i'=1}^{G_{j'}} \sum_{i=1}^{G_j} |\langle \xi_{ji} | U(t, 0) | \xi_{j'i'} \rangle|^2 P_{j'}(0) \quad (17)$$

Questa equazione ha la stessa forma della (8) trovata nel caso classico; in particolare si ha l'identificazione

$$T_{jj'}(t) = \frac{1}{G_{j'}} \sum_{i'=1}^{G_{j'}} \sum_{i=1}^{G_j} |\langle \xi_{ji} | U(t, 0) | \xi_{j'i'} \rangle|^2$$

È facile verificare che questa definizione di $T_{jj'}(t)$ soddisfa a tutte le proprietà (3).

Tuttavia, l'introduzione di un ensemble in questo contesto non è nè necessaria, nè sufficiente, come vedremo. In effetti, si tratta di poco più che un artificio per eliminare la doppia sommatoria che figura nella (15). Cerchiamo di ottenere lo stesso risultato mediante un'analisi più attenta del suo secondo membro.

Anzitutto notiamo che le sommatorie in questione consistono di un numero enormemente grande di termini, le cui fasi variano in modo estremamente selvaggio. A meno che le ampiezze iniziali non siano scelte in qualche modo patologico⁶, gran parte di questi addendi si cancelleranno gli uni con gli altri. Vi sono però dei contributi che sopravvivono senz'altro: si tratta dei termini con $j' = j''$ e $i' = i''$, perchè essi sono necessariamente *non negativi*. Allora il postulato delle fasi casuali significa in realtà che la (15) si può riscrivere

$$P_j(t) = \sum_{j'} \sum_{i'=1}^{G_{j'}} \left(\sum_{i=1}^{G_j} |\langle \xi_{ji} | U(t, 0) | \xi_{j'i'} \rangle|^2 \right) |\langle \xi_{j'i'} | \psi(0) \rangle|^2 \quad (18)$$

Secondariamente notiamo che, fissato j' , a secondo membro rimane una somma del tipo

$$\sum_{i'=1}^{G_{j'}} \alpha_{i'} \beta_{i'}$$

formata da un grande numero ($G_{j'}$) di termini positivi. Il postulato di eguale probabilità a priori ci dice che in entrambe le successioni $\alpha_{i'}$ e $\beta_{i'}$ due termini successivi possono variare in maniera estremamente considerevole; questo ci autorizza a considerare $\alpha_{i'}$ e $\beta_{i'}$ come successioni *casuali*, e quindi in particolare scorrelate tra loro. E allora risulta, con buona approssimazione:

$$\sum_{i'=1}^{G_{j'}} \alpha_{i'} \beta_{i'} = \frac{1}{G_{j'}} \left(\sum_{i'=1}^{G_{j'}} \alpha_{i'} \right) \left(\sum_{i'=1}^{G_{j'}} \beta_{i'} \right)$$

Alla luce di ciò la (18) diventa

$$\begin{aligned} P_j(t) &= \sum_{j'} \frac{1}{G_{j'}} \left(\sum_{i'=1}^{G_{j'}} \sum_{i=1}^{G_j} |\langle \xi_{ji} | U(t, 0) | \xi_{j'i'} \rangle|^2 \right) \left(\sum_{i'=1}^{G_{j'}} |\langle \xi_{j'i'} | \psi(0) \rangle|^2 \right) \\ &= \sum_{j'} \frac{1}{G_{j'}} \sum_{i'=1}^{G_{j'}} \sum_{i=1}^{G_j} |\langle \xi_{ji} | U(t, 0) | \xi_{j'i'} \rangle|^2 P_{j'}(0) \end{aligned} \quad (19)$$

che è identica alla (17). Le due assunzioni fatte sembrano più economiche rispetto all'uso degli ensemble; in particolare, esse esibiscono chiaramente la necessità

⁶Un'obiezione simile è in effetti presente anche nella derivazione classica, ed è stata da noi sottaciuta per brevità.

che le celle di fase contengano tanti stati microscopicamente distinti, quando invece la (16) farebbe arrivare al risultato anche identificando le celle di fase con i singoli stati microscopici, il che è certamente scorretto.

In definitiva, siamo arrivati a dedurre un'espressione per $P_j(t)$ valida per tutti i possibili stati iniziali $|\psi(0)\rangle$ (a meno di casi patologici). In particolare, possiamo riapplicare la stessa equazione prendendo come stato iniziale $|\psi(t_1)\rangle$, e ne risulta:

$$P_j(t_1 + t_2) = \sum_{j''} \frac{1}{G_{j''}} \sum_{i'=1}^{G_{j''}} \sum_{i=1}^{G_j} |\langle \xi_{ji} | U(t_2, t_1) | \xi_{j''i'} \rangle|^2 P_{j''}(t_1) \quad (20)$$

che unitamente alla (17) porta all'equazione di Chapman-Kolmogorov (4), da cui segue la master equation; ciò completa la presente derivazione.

Si noti che quest'ultimo passaggio (l'applicazione iterata della (17)) richiede un postulato aggiuntivo, che potremmo chiamare "ipotesi di casualità continua". Precisamente, si richiede che le ampiezze di proiezione $\langle \xi_{ji} | \psi(t) \rangle$ non assumano mai (o, quantomeno, non nell'arco di tempo tipicamente necessario per una misura macroscopica) quei valori che abbiamo definito "patologici". Questa ipotesi è considerevolmente più debole di quella richiesta nell'approccio di Pauli, in cui sono le correlazioni tra *singoli stati microscopici* del sistema imperturbato che devono essere costantemente nulle. Quest'ultimo assunto è chiaramente insostenibile, essendo addirittura in contrasto con la stessa equazione di Schrödinger (e relativa soluzione (10)).

Possiamo ora vedere perchè l'introduzione degli ensemble non è nemmeno *sufficiente* a derivare la master equation: infatti la condizione (16) usata per la definizione dell'ensemble all'istante $t = 0$ non sarà in generale sufficiente ad assicurare che la medesima condizione valga anche negli istanti di tempo successivi. Si può naturalmente rimediare a ciò postulando esplicitamente che a un qualunque tempo intermedio si possa sostituire l'ensemble evoluto con un nuovo ensemble che soddisfa le condizioni di fase richieste; ma quest'assunzione è, di nuovo, molto più artificiosa dell'ipotesi di casualità continua introdotta in precedenza.

Nota bibliografica

La presente esposizione si basa essenzialmente sull'articolo di N. G. van Kampen "Fundamental problems in statistical mechanics of irreversible processes", in E. G. D. Cohen (editore), *Fundamental problems in statistical mechanics* (North-Holland, Amsterdam, 1962). Sull'argomento si possono consultare anche P. e T. Ehrenfest, "The conceptual foundations of the statistical approach in mechanics" (Cornell University Press, 1959) e R. C. Tolman, "The principles of statistical mechanics" (Oxford 1938).