

Relazioni fluttuazione-dissipazione: un finestra sul mondo microscopico

Andrea Baldassarri, Andrea Puglisi, Dario Villamaina, and Angelo Vulpiani

(Dated: 25 novembre 2009)

Il passaggio di una corrente elettrica sotto l'azione di una differenza di potenziale tra i capi di un filo metallico è un fenomeno quotidiano e familiare. Gli elettroni sono sempre presenti nel metallo: quando non è applicata alcuna differenza di potenziale, il loro comportamento è un moto incessante e irregolare attraverso il filo, senza una direzione privilegiata, dunque un'assenza di corrente. La corrente elettrica è la risposta degli elettroni all'applicazione della differenza di potenziale. Dalla legge di Ohm sappiamo che questa risposta è proporzionale alla differenza di potenziale, con una costante di proporzionalità data dall'inverso della resistenza del filo. Una domanda naturale, che sarà oggetto di questo articolo, è la seguente: possiamo prevedere la resistenza senza applicare la differenza di potenziale? In altre parole: è possibile misurare la risposta degli elettroni, osservandoli in assenza di campi elettrici? *Più in generale, possiamo ottenere informazioni sul comportamento di non-equilibrio di un sistema a molte particelle, dall'osservazione delle sue proprietà di equilibrio, e - viceversa - possiamo inferire le proprietà di equilibrio da esperimenti di non-equilibrio?*

Questa è la domanda centrale nello studio del problema di Fluttuazione-Dissipazione (o Fluttuazione-Risposta): si tratta di un problema chiave, sia dal punto di vista concettuale che da quello applicativo, della fisica statistica, la disciplina che ambisce a derivare il comportamento macroscopico di un sistema dalle sue proprietà microscopiche.

Le Relazioni di Fluttuazione-Dissipazione (RFD) hanno avuto origine più di un secolo fa dalle ricerche di Einstein [1] sul Moto Browniano (cfr. Box A) e sono poi state approfondite da Onsager [2] durante gli anni '30 del secolo passato, e da Kubo [3] negli anni '50. Negli ultimi anni abbiamo assistito ad una crescita impressionante della profondità di osservazione sperimentale: oggi non è difficile studiare e manipolare singole molecole. Al tempo stesso si è avuta una esplosione della potenza dei calcolatori, per cui è possibile effettuare simulazioni dettagliate anche in sistemi con scale spaziali e temporali molto diverse. L'accesso ai dettagli microscopici e alle *fluttuazioni* di quantità di cui un tempo era possibile conoscere solo informazioni medie, ha rinnovato l'interesse nel problema del rapporto tra Equilibrio e Non-Equilibrio, portando a risultati teorici interessanti ottenuti da molti autori (Morriss, Evans, Cohen, Gallavotti, Jarzynski e altri) [4-6] negli anni '90. Nel seguito toccheremo questi progressi recenti [7], sia con un breve cenno teorico (cfr. Box E), sia con una discussione su alcune applicazioni moderne nel campo della fisica delle proteine, ottenute da Bustamante e collaboratori. [8]

Volendo tracciare una breve storia delle RFD, non si può non cominciare dal lavoro

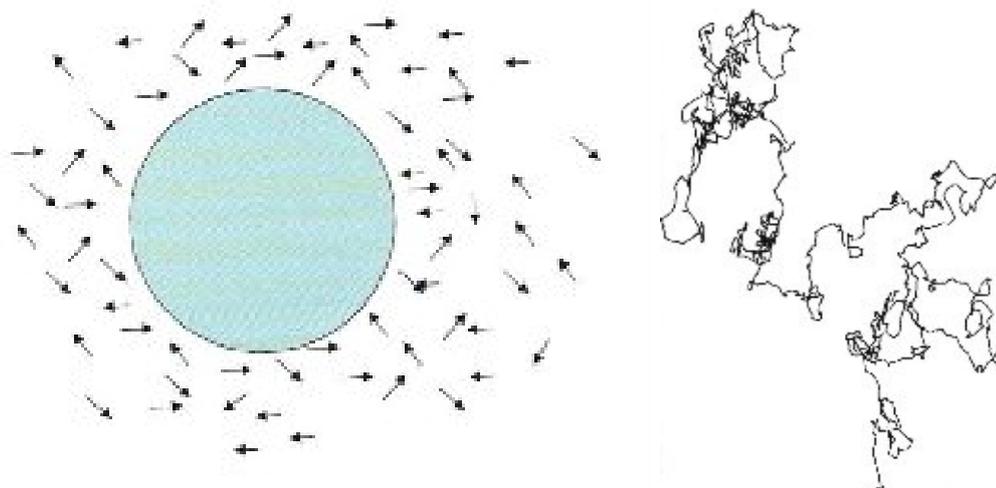


Figura 1: Moto Browniano di un corpuscolo di dimensioni molto maggiori delle molecole del fluido: nella figura di sinistra è schematizzato il moto delle molecole che circondano il corpuscolo; è facile capire come il moto delle molecole produca continui urti sulla superficie del corpuscolo. Allargando la scala di osservazione (riducendo l'ingrandimento del microscopio) e filmando il moto del corpuscolo, si osserva il percorso mostrato nella figura di destra. Alcune misure statistiche su questo tipo di percorso permettono di risalire alle proprietà statistiche delle molecole del fluido, come illustrato nel Box A.

del 1905 di Einstein: il grande scienziato spiegò come determinare il numero di molecole contenute in una mole di fluido, noto come Numero di Avogadro N_A , attraverso la semplice osservazione del moto di piccoli grani sospesi in acqua. I dettagli di questo studio sono discussi nel Box A (cfr. anche Figura 1). Il test sperimentale della teoria venne realizzato con successo nel 1909 da Perrin [9] e permise di accertare che le molecole esistono e causano il moto diffusivo dei grani.

Per ottenere questo risultato cruciale, Einstein considerò i due effetti prodotti dalle molecole del fluido su un oggetto piccolo ma macroscopico (cioè molto più grande delle molecole):

1. **le fluttuazioni:** a causa dei continui urti con le molecole del fluido, la velocità dell'oggetto in sospensione cresce e decresce irregolarmente, mostrando fluttuazioni imprevedibili;
2. **il rilassamento**, anche chiamato dissipazione o risposta: se una forza esterna viene

applicata all'oggetto per un tempo molto piccolo, la sua velocità si allontana dal suo valor medio e poi decade (“rilassa”) verso il valor medio originale (uguale a quello del fluido).

Qualche dettaglio su questo meccanismo si può trovare nei Box B, C e D, in cui si stratta approfonditamente l'Equazione di Langevin, che descrive quantitativamente le fluttuazioni Moto Browniano.

Il fenomeno del rilassamento delle fluttuazioni e il significato della RFD è ben riassunto da un esperimento ideale sulla velocità di uno dei grani sospesi nel fluido: le fluttuazioni della velocità istantanea (molto piccola) $v(t)$ dell'oggetto sospeso possono essere schematizzate come in Fig. 2 (riquadro di sinistra), dove assumiamo che la velocità cresca fino ad una soglia di controllo fissata, raggiunta al tempo 0. Una descrizione quantitativa dei processi di fluttuazione e rilassamento si ottiene con le “funzioni di auto-correlazione” $C(t)$:

$$C(t) = \langle v(t)v(0) \rangle, \quad (1)$$

dove con la notazione $\langle \cdot \rangle$ intendiamo una media fatta su molte traiettorie indipendenti e in assenza di forze esterne: data l'ergodicità del sistema, questo equivale a fare la media su molti sistemi diversi indipendenti. L'evoluzione irreversibile di un dato sistema verso uno stato stazionario, indipendente dallo stato iniziale, è caratterizzata dalla convergenza di $C(t)$ al valore $\langle v \rangle^2$. Il comportamento tipico del decadimento di una fluttuazione spontanea è dato dalla media dei processi discendenti di rilassamento, come mostrato dalla curva nera in Fig. 2 (sinistra), ed equivale a $C(t)$ nel cosiddetto limite Gaussiano.

La soglia scelta $\delta v(0)$ può anche essere prodotta artificialmente, perturbando lo stato del sistema in modo da imporre che le velocità iniziali corrispondano a una valore di soglia. I processi di rilassamento o risposta differiscono da caso a caso, come è schematizzato nel riquadro a sinistra di Fig. 2 (destra). Anche qui è possibile effettuare una media su molti esperimenti ottenendo una funzione del tempo $\overline{\delta v(t)}$ indicata dalla curva nera nel riquadro di destra di Fig. 2: scegliamo la notazione $\overline{(\cdot)}$ per indicare questo diverso tipo di media che viene fatto su molte realizzazioni della stessa perturbazione e del conseguente processo di non-equilibrio. Per perturbazioni sufficientemente piccole è possibile verificare che la quantità

$$R(t) = \frac{\overline{\delta v(t)}}{\overline{\delta v(0)}}. \quad (2)$$

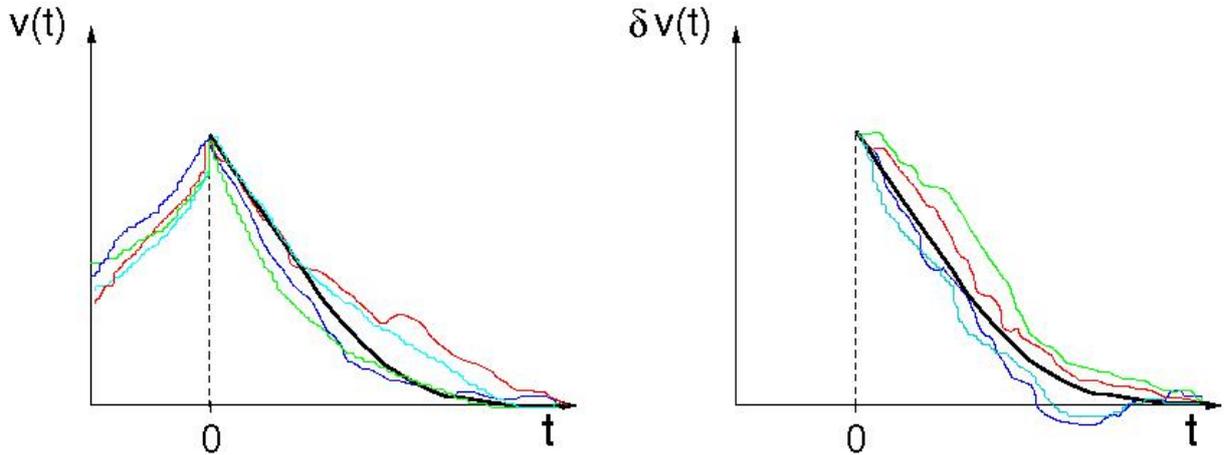


Figura 2: Comportamento schematico del rilassamento delle fluttuazioni spontanee (sinistra) e delle perturbazioni (destra) della velocità del grano nel Moto Browniano. Colori differenti indicano realizzazioni differenti dello stesso esperimento. Le curve nere sono medie su molte di queste realizzazioni: nel limite Gaussiano, il rilassamento medio coincide con la funzione di correlazione (equivalente alle fluttuazioni che hanno inizio da un livello dato).

non dipende dalla perturbazione imposta $\delta v(0)$. Si dice allora di essere in “regime di risposta lineare”, ed $R(t)$ viene chiamata per l'appunto “funzione risposta”.

Il significato fondamentale della RFD risiede nell'equivalenza, in media, tra il rilassamento verso l'equilibrio che segue una perturbazione esterna e il decadimento delle fluttuazioni spontanee misurato dall'autocorrelazione $C(t)$. Con più rigore matematico, si ha una relazione di proporzionalità del tipo

$$R(t) = \frac{C(t) - \langle v \rangle^2}{\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2}. \quad (3)$$

Più in generale, le RFD esprimono la relazione tra le fluttuazioni di un sistema non perturbato e una funzione di risposta appropriata: si tratta spesso di espressioni più complicate che dipendono dal sistema in esame, dalla quantità che viene perturbata e dalla quantità che viene misurata come risposta.

La discussione precedente accenna alla soluzione formale del problema che ci siamo posti all'inizio per la corrente elettrica: la resistenza del filo, che corrisponde ad una risposta alla differenza di potenziale applicato, si può calcolare a partire dalle proprietà del filo in assenza di potenziale, sfruttando la RFD.

Un altro esempio classico, per le fluttuazioni di energia in un sistema all'equilibrio termodi-

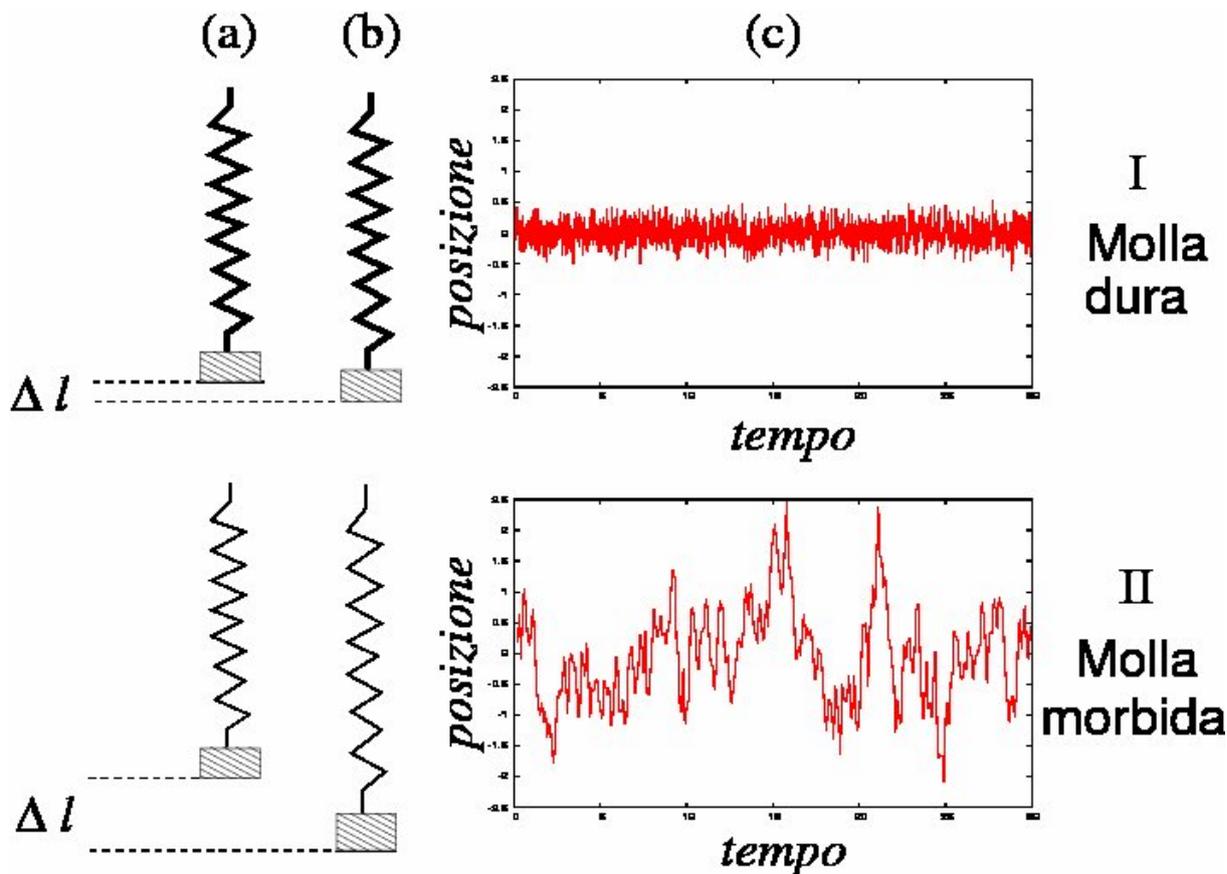


Figura 3: Un esperimento ideale mostra l'essenza della relazione di Fluttuazione-Dissipazione: una molla dura (caso I) a riposo (a), sotto l'azione di una piccola forza F risponde con un'elongazione Δl (b). Le fluttuazioni spontanee della posizione in funzione del tempo sono mostrate in (c). Nel caso II, l'esperimento è ripetuto con una molla meno dura. Essendo Δl più ampia, le fluttuazioni spontanee sono maggiori. In un laboratorio si può effettuare un esperimento che mostra i comportamenti semplificati qui sopra: usando un raggio laser si possono amplificare le oscillazioni dell'angolo di un piccolo specchio montato su un pendolo di torsione dovute alle fluttuazioni termiche, cioè all'interazione tra lo specchio e le molecole del fluido circostante (ad esempio l'aria).

namico, è discusso nel Box D. La Figura 3, in cui è presentato un modello ancora diverso, suggerisce un'altra interpretazione della RFD.

Successivamente al lavoro teorico di Einstein, la RFD è stata verificata in diversi esperimenti e ritrovata in molti modelli, conducendo ad una teoria generale delle fluttuazioni dovute all'effetto congiunto di molti costituenti elementari della materia (atomi, molecole, elettroni, etc.), esprimibile sempre come somma di un forza dissipativa sistematica e una for-

za stocastica. Nel 1931 L. Onsager [2] propose l'universalità di questa teoria, estendendola a tutti i sistemi perturbati vicino all'equilibrio. In particolare, Onsager ipotizzò che il meccanismo esposto in precedenza per il Moto Browniano sia valido in generale: le medie delle quantità fisiche “rispondono” alle perturbazioni esterne con un decadimento che riproduce il decadimento delle funzioni di correlazione misurate nel sistema imperturbato:

$$\frac{\overline{\delta\alpha'(t)}}{\delta\alpha'(0)} = \frac{\langle\delta\alpha(t)\delta\alpha(0)\rangle}{\langle(\delta\alpha(0))^2\rangle}, \quad (4)$$

dove abbiamo indicato con $\delta\alpha(t) = \alpha(t) - \langle\alpha\rangle$ una variazione istantanea della quantità $\alpha(t)$ rispetto al suo valor medio e con $\delta\alpha'(t)$ la stessa variazione misurata in seguito ad una perturbazione $\delta\alpha'(0)$ avvenuta al tempo $t = 0$.

Vent'anni dopo, R. Kubo [3] dimostrò la validità generale della RFD per sistemi Hamiltoniani perturbati lievemente da una situazione di equilibrio termodinamico, arrivando ad ottenere delle formule estremamente utili per calcolare i coefficienti del trasporto, note oggi come formule di Green-Kubo [7]. La struttura generale di queste formule è la seguente (diamo un esempio per quantità scalari, ma le formule di Green-Kubo valgono anche per correnti e forze vettoriali):

$$J = LF_e \quad (5)$$

$$L = \beta V \int_0^\infty ds \langle J(s)J(0) \rangle_{F_e=0}. \quad (6)$$

In queste formule J è una qualche corrente che rappresenta il trasporto di una quantità fisica, F_e è una forza generalizzata (la causa esterna che produce la corrente): l'equazione (5) esprime la condizione di risposta lineare, ovvero il fatto che la corrente è proporzionale alla forza generalizzata tramite un coefficiente L , chiamato coefficiente del trasporto. È facile convincersi che la (5) è la generalizzazione della legge di Ohm. La formula di Green-Kubo, Eq. (6) mostra come, data una temperatura $T = 1/(k_B\beta)$ e dato il volume V del sistema, il coefficiente del trasporto L si può ottenere conoscendo l'autocorrelazione della corrente $\langle J(s)J(0) \rangle$ nel sistema imperturbato (quando $F_e = 0$). I coefficienti del trasporto esprimono la risposta a perturbazioni esterne di quantità più complicate della semplice velocità di un tracciante: ad esempio la conducibilità termica è legata alla risposta ad una differenza di temperatura, la viscosità alla risposta ad uno sforzo di taglio, e la resistenza elettrica, come detto, indica la risposta ad una differenza di potenziale. Il metodo di Kubo è molto usato nelle simulazioni al computer, per esempio in Dinamica Molecolare: un sistema composto

da molte molecole viene simulato risolvendo numericamente le equazioni del moto di tutte le molecole; quando si misura una corrente (ad esempio di calore) indotta dall'applicazione di una differenza di potenziale termodinamico ai suoi bordi (ad esempio una differenza di temperatura), si osserva che la misura ha un forte errore statistico; il problema viene risolto con l'uso delle formule di Kubo, che permettono di misurare un'autocorrelazione nel sistema all'equilibrio (senza che la perturbazione sia applicata), riducendo di molto l'incidenza del rumore. In certe situazioni può essere efficiente usare la formula al contrario: quando una media di equilibrio è troppo complicata da misurare, la si può ottenere applicando in maniera controllata un'adeguata perturbazione.

Il processo di riconoscimento dell'universalità della RFD ha richiesto quasi 50 anni di lavoro e la "teoria della risposta lineare" è, ancora oggi, uno strumento efficace in fisica statistica. La rilevanza della RFD è dovuta alla sua duplice natura: si tratta di un risultato fondamentale ad un livello astratto e molto generale, e al contempo costituisce uno strumento pratico per ottenere predizioni quantitative.

Al giorno d'oggi, l'avanzamento del potere computazionale e delle tecniche sperimentali ha aperto la possibilità di investigare la materia a scale inferiori del micrometro, avvicinandosi al nanometro. Nuove classi di sistemi in cui le fluttuazioni svolgono un ruolo centrale sono al centro dell'attenzione dei ricercatori, stimolando la ricerca teorica a trovare generalizzazioni alla RFD originale, per poter essere applicate a stati lontani dall'equilibrio. Un filone di risultati che è considerato di notevole interesse riguarda le cosiddette Relazioni di Fluttuazione, scoperte inizialmente (con l'ausilio di simulazioni numeriche) nel 1993 da Evans, Cohen e Morriss [4] e formalizzate sotto alcune ipotesi matematiche da Gallavotti e Cohen [5] due anni dopo.

Le Relazioni di Fluttuazione (cfr. Box E) coinvolgono una quantità chiamata "produzione di entropia" (che rappresenta la dissipazione sempre presente in un sistema perturbato fuori dall'equilibrio), e sono valide senza limiti sulla distanza dall'equilibrio. Il ruolo di produzione di entropia è giocato da diverse quantità, a seconda del sistema o del livello di descrizione (microscopico o macroscopico) utilizzato: una grande attenzione è stata rivolta all'energia scambiata dal sistema con l'elemento perturbante esterno, ad esempio una "forza" o un termostato aggiuntivo, che porta il sistema fuori dallo stato originale. Il vantaggio di una misura di questo tipo è l'estrema accessibilità sperimentale, se confrontata con quantità definite "microscopicamente" che richiedono misure delle traiettorie delle singole molecole.

Le Relazioni di Fluttuazione, per alcune quantità, sono state verificate sperimentalmente in sistemi “piccoli”, ovvero costituiti da poche migliaia di particelle, come ad esempio delle macromolecole di interesse biologico. Per sistemi così piccoli, la natura statistica del secondo principio della termodinamica diventa evidente ed è possibile, per brevi intervalli di tempo, osservare una diminuzione dell’entropia. Nel Box E mostriamo che la probabilità di fluttuazioni negative della produzione di entropia, indicate impropriamente come “violazioni del secondo principio”, diminuisce esponenzialmente all’aumentare della taglia del sistema ed è pressochè zero quando il sistema è composto da qualche migliaio di molecole.

Una relazione che si è dimostrata utile aldilà del puro interesse teorico, venendo sfruttata in esperimenti sulle biomolecole, è quella ottenuta da C. Jarzynski [6] nel 1997, conosciuta come Eguaglianza di Jarzynski (JE). Questa relazione permette di calcolare la differenza di energia libera ΔF_{AB} tra due stati di equilibrio A e B di un dato sistema, alla stessa temperatura $T = 1/(k_B\beta)$, attraverso una misura di non-equilibrio ripetuta molte volte seguendo sempre lo stesso protocollo di trasformazione da A a B : si raccolgono i valori del lavoro W fatto durante la trasformazione e si stima la densità di probabilità $f(W)$; la JE asserisce che

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta W) f(W) = \exp(-\beta \Delta F_{AB}). \quad (7)$$

In pratica si effettuano N esperimenti ($N \gg 1$) portando il sistema dallo stato A allo stato B , indicando con W_n il lavoro dell’ n -esimo esperimento, e si utilizza la formula

$$\Delta F_{AB} \approx -k_B T \log \left[\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \exp(-\beta W_n) \right] \quad (8)$$

Dalla termodinamica sappiamo che ΔF_{AB} è il lavoro se la trasformazione è “quasi-statica”, ovvero se avviene in un tempo lunghissimo. La JE invece non pone nessun limite alla velocità dell’esperimento, ma in cambio richiede una precisione molto buona nella stima della $f(W)$, in particolare dalla parte dei valori negativi $W < 0$ dove il peso esponenziale è molto grande, obiettivo non sempre facile da raggiungere. È stato comunque mostrato che in certe condizioni la JE è il modo più efficiente per misurare ΔF_{AB} . È anche interessante notare che la JE ottiene, tramite misure di non-equilibrio, informazioni sul sistema all’equilibrio, a differenza della RFD che viene principalmente usata al contrario.

Per questa ragione la JE ha trovato applicazione nello studio del cosiddetto “protein folding” (cfr. Fig. 4), cioè il processo di ripiegamento della proteina verso la conformazione

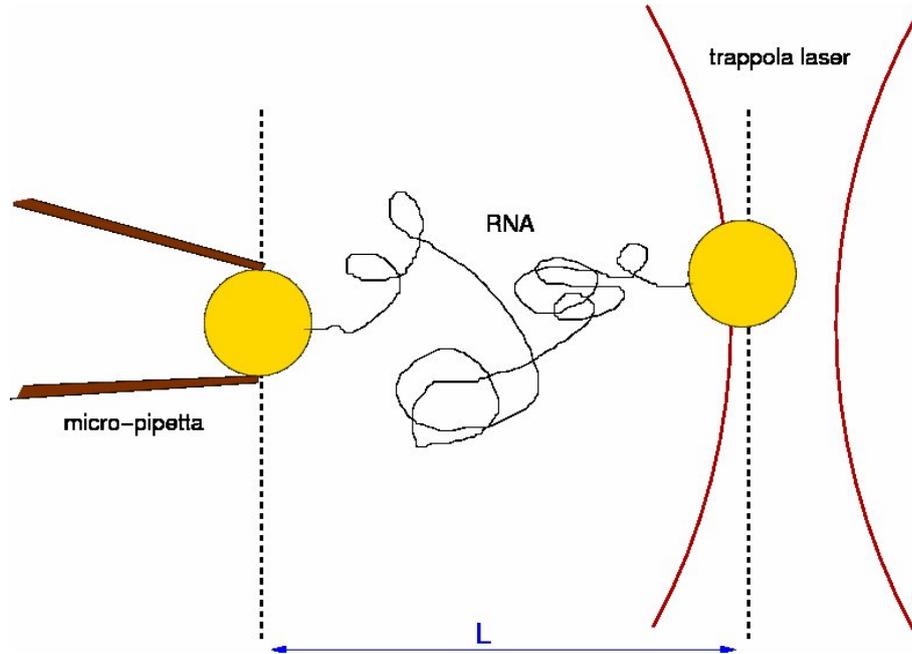


Figura 4: Una singola biomolecola viene allungata tramite una trappola ottica (ottenuta con interferenza tra diversi laser) che tira una delle estremità della molecola, mentre l'altra estremità è ancorata ad una micro-pipetta; la crescita della distanza L porta la molecola da uno stato ripiegato A ad uno stato srotolato B . L'esperimento viene ripetuto un gran numero di volte e il lavoro W svolto in ogni esperimento dalla "pinza" ottica viene registrato per determinare la $f(W)$ che, con l'ausilio della formula JE, Eq. (7), permette il calcolo della differenza di energia libera tra i due stati.

funzionale finale, che dipende dall'ambiente (cioè dai parametri termodinamici) in cui si trova. La stabilità della struttura "buona" dipende dalla differenza delle energie libere tra di essa ed altre strutture in competizione. I ricercatori hanno usato una "pinza" microscopica, ottenuta intrecciando diversi raggi laser, allo scopo di poter muovere un'estremità della proteina (che è simile a una catena molto lunga e attorcigliata), mantenendo al contempo l'altra estremità fissa ad un substrato. La pinza tira la proteina dalla sua struttura originale ("nativa"), costringendola ad assumere una struttura alternativa. Un numero molto grande di questi esperimenti, come discusso precedentemente, permette di poter usare Eq. (7) per calcolare la differenza di energia libera. [8]

Le generalizzazioni della RFD a sistemi lontani dall'equilibrio termodinamico sono state ottenute sia per stati statisticamente stazionari (ad esempio in fluidi turbolenti o in materiali

granulari sottoposti a forte agitazione), sia per sistemi con rilassamenti lenti (gel, paste, liquidi sottoraffreddati, materiali vetrosi e persino vetri veri e propri), che sono stati della materia di cui ancora non si ha una comprensione completa [10, 11]. In queste situazioni, ad esempio, non esiste una definizione universalmente accettata di temperatura. Gli sforzi di generalizzare la RFD a questi sistemi, che non possono essere descritti in modo esaustivo dalla meccanica statistica di equilibrio (ad esempio i vetri) ha portato alla definizione di “temperature dinamiche”, il cui significato è materia di dibattito. In alcuni casi è stata anche suggerita la possibilità di produrre un nuovo tipo di termometro, basato sulla RFD e su misure di fluttuazione e risposta (cfr. Box F). È stato anche compreso recentemente che la *correlazione* tra velocità di molecole vicine, che sono trascurabili in sistemi all’equilibrio, può diventare significativa in situazioni lontane dall’equilibrio, e può portare alla violazione della RFD nella forma usuale.

La scoperta che la RFD funziona al di fuori del contesto originale in cui è stata ricavata (cioè la fisica dei sistemi Hamiltoniani con molti gradi di libertà), permette di riaffermare con ancora maggior generalità il principio di regressione di Onsager discusso in precedenza: il comportamento della risposta a perturbazioni esterne fornisce lo stesso tipo di informazioni contenuto nelle fluttuazioni spontanee “interne”. Al momento comunque non si ha ancora una estensione rigorosa della RFD a sistemi caotici generici, come ad esempio il celebre modello di Lorenz, che è una schematizzazione semplificata ma decisamente interessante della convezione atmosferica. Il problema di un sistema caotico è che spesso vive in una regione ristretta dell’intero spazio accessibile (attrattore strano), e, in seguito ad una perturbazione esterna, può visitare nuove regioni, rendendo meno ovvia l’equivalenza tra traiettorie perturbate e traiettorie spontanee. In pratica questo problema può essere trascurato in una gran maggioranza di casi di interesse fisico, a patto che una piccola componente di rumore sia presente (caratteristica piuttosto comune nel mondo reale).

Leith e Kraichnan, circa 35 anni fa, hanno suggerito che la RFD poteva essere usata per comprendere i fenomeni climatici, come, ad esempio, gli effetti prodotti da cambiamenti bruschi dei parametri, come la concentrazione della CO_2 nell’atmosfera dovuta ad attività vulcanica o antropica [7]. Il sistema climatico, in realtà, ha delle proprietà che rendono non semplice l’applicazione della RFD:

- a) le leggi che regolano l’evoluzione temporale del sistema non sono note

completamente;

- b) a differenza dei sistemi della meccanica statistica usuale, dove ha senso considerare perturbazioni piccole, in geofisica sono rilevanti solo perturbazioni finite;
- c) sono coinvolti molti tempi caratteristici differenti (da pochi secondi a 10^3 anni).

I problemi qui esposti non implicano limiti concettuali, dato che la generalizzazione appropriata della RFD a perturbazioni non piccole è stata derivata, ma pongono notevoli ostacoli tecnici dovuti all'estrema complessità della dinamica del sistema. Ad esempio, il tempo di rilassamento caratteristico di alcune variabili dipende dall'ampiezza della perturbazione iniziale. Piccole perturbazioni possono rilassare rapidamente, altre più grandi impiegano molto più tempo. Si tratta di un comportamento dovuto alla presenza di molti gradi di libertà fortemente interagenti che producono a livello macroscopico molte diverse scale di tempo caratteristico: ad esempio i tempi della turbolenza a piccola scala e quelli delle correnti oceaniche profonde sono rispettivamente dell'ordine dei secondi e dei millenni. Ci si ritrova quindi ad affrontare un ulteriore problema: lo studio dell'effetto di grandi perturbazioni richiede la conoscenza di fluttuazioni rare, sparse nel tempo, la cui statistica è necessariamente molto incerta.

I. BOX A: L' IMPORTANZA DEL MOTO BROWNIANO

Nell' estate del 1827 il botanico scozzese R. Brown osservò per la prima volta, con l'aiuto del microscopio, il fenomeno ora noto col nome di moto browniano (MB): grani di polline in sospensione in acqua si muovono continuamente in modo rapido ed irregolare. Per decenni l' importanza del MB venne sistematicamente sottovalutata, come eccezioni si possono citare M. Faraday che ripeté l'esperimento (confermando i risultati di Brown), ed il fisico italiano G. Cantoni che intuì che il MB potesse essere una dimostrazione sperimentale dei principi fondamentali della teoria meccanica del calore. Solo verso la fine del XIX-mo secolo L.G. Gouy effettuò esperimenti sistematici variando la temperatura e la viscosità del liquido e la grandezza del grano, suggerendo che lo studio del MB potesse essere un modo per esaminare la teoria cinetica. H. Poincaré, che conosceva i risultati di Gouy, nel suo influente libro *Il valore della scienza* attirò l'attenzione sull' importanza del MB.

La svolta fondamentale si ebbe all' inizio del XX-mo secolo con il contributo di A. Einstein e M. Smoluchowski [1, 12, 13], a cui seguì la formulazione teorica, in termini di equazioni differenziale stocastiche, da parte di P. Langevin [14]. L' idea è la seguente: il moto del grano di polline è determinato da due contributi:

- a) la forza “media” d'attrito, dovuta alla presenza del fluido;
- b) gli urti con le molecole.

Per semplicità di notazione consideriamo solo il moto nella direzione x :

$$m \frac{dv}{dt} = F_a + F_f . \quad (\text{A.1})$$

Il contributo dell' attrito è dato dalla legge di Stokes $F_a = -6\pi\eta Rv$ ove η è la viscosità del fluido, R il raggio del grano (assunto sferico) di massa m e v la sua velocità. Quindi se trascuriamo F_f (cioè il contributo degli urti con le molecole) un grano di massa m ha un tempo caratteristico di rilassamento $\tau = m/(6\pi\eta R)$. A temperatura ambiente, per un grano di raggio un micron sospeso in acqua, $\tau = O(10^{-7})$ secondi, un tempo piccolo ma molto più grande dei tempi molecolari che sono $O(10^{-11})$ secondi. Il grande rapporto fra questi due tempi caratteristici, e l'elevato numero di molecole che urtano nell' unità di tempo con il grano, permette di idealizzare F_f come un rumore bianco indipendente dalla posizione, cioè un processo stocastico gaussiano a media nulla e “delta-correlato” nel tempo:

$$\langle F_f \rangle = 0 \quad \langle F_f(t)F_f(t') \rangle = c\delta(t - t') \quad (\text{A.2})$$

la costante c è determinata richiedendo l'equipartizione dell' energia $\langle v^2 \rangle = k_B T/m$ ove k_B è la costante di Boltzmann e T la temperatura del fluido.

A questo punto è facile ricavare la relazione di Einstein- Smoluchowski. Ricordando che

$$v = \frac{dx}{dt} \quad e \quad \frac{d^2x^2}{dt^2} = 2v^2 + 2x \frac{dv}{dt} \quad (\text{A.3})$$

moltiplicando ambo i membri dell'eq. (A.1) per x e mediando si ottiene

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle - m \langle v^2 \rangle = -3\pi\eta R \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle + \langle xF_f \rangle , \quad (\text{A.4})$$

introducendo la variabile $z = d \langle x^2 \rangle / dt$ ed usando l'equipartizione dell' energia e $\langle xF_f \rangle = 0$ si ha

$$\frac{m}{2} \frac{dz}{dt} + 3\pi\eta Rz = k_B T . \quad (\text{A.5})$$

Risolvendo l'equazione precedente otteniamo:

$$z(t) = \frac{k_B T}{3\pi\eta R} + Ae^{-t/\tau}, \quad (\text{A.6})$$

dove il valore della costante A , che dipende dalle condizioni iniziali, è irrilevante per il comportamento a tempi lunghi. Di conseguenza, possiamo scrivere:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}. \quad (\text{A.7})$$

L'importanza della legge di Einstein- Smoluchowski è nella possibilità di collegare la grandezza D , che è determinata da quantità macroscopiche osservabili sperimentalmente ($\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle$, η , R , T etc.), con il numero di Avogadro N_A (ricordiamo che $k_B = \mathcal{R}/N_A$ ove \mathcal{R} è la costante dei gas). Dalla (A.7) abbiamo una connessione non ambigua tra il mondo microscopico (le molecole) e quello macroscopico (il granello), ed inoltre un modo per *contare le molecole*, i.e. determinare N_A da una misura di D . Possiamo dire che l'osservazione del moto irregolare di una particella browniana abbastanza grande da essere visibile al microscopio (diciamo del diametro di un micron) fornisce una lente di ingrandimento del mondo atomico.

Gli esperimenti condotti da J. Perrin chiusero definitivamente la polemica sulla reale esistenza degli atomi tra Boltzmann da una parte, e la scuola energetista (capeggiata da Ostwald e Mach) dall'altra. Questo venne "ufficializzato" da Arrhenius che, nel 1911 in una conferenza a Parigi, riassumendo il lavori di Einstein, Smoluchowski e Perrin sul MB dichiarò: *dopo questo, non sembra più possibile dubitare che la teoria molecolare, introdotta dai filosofi dell' antichità, Leucippo e Democrito, descrive la realtà almeno nei suoi aspetti essenziali.*

Dov' è il punto geniale? Nello studio del grano di polline è stata ipotizzato che per la forza ci siano due contributi: uno di tipo macroscopico, dato dalla legge di Stokes, e uno di origine microscopica originato dagli urti con le molecole. Al granello, che ha una massa molto maggiore di quella delle molecole del fluido, è chiesto qualcosa di apparentemente contraddittorio: comportarsi in modo tale da essere contemporaneamente in accordo con la teoria cinetica (l' equipartizione dell' energia) e con l' idrodinamica (legge di Stokes). Questa è l'idea ardita e geniale di Einstein.

È interessante il fatto che Einstein non fosse interessato a spiegare il MB del quale aveva (a differenza di Smoluchowski) una conoscenza superficiale; il suo vero scopo era la

ricerca di una manifestazione chiara dell'esistenza degli atomi che potesse essere osservata sperimentalmente [15, 16].

II. BOX B: L' EQUAZIONE DI LANGEVIN A TEMPI DISCRETI

A qualche lettore la derivazione della (A.7) può sembrare un po' disinvolta. In effetti i calcoli, che seguono fedelmente l'articolo di Langevin, sono semplici ma formali (nel senso negativo del termine) anche se il risultato finale è corretto. Una trattazione più rigorosa richiede l'uso dei processi stocastici a tempi continui. Comunque una versione a tempi discreti dell' eq. (A.1) è sufficiente per ricavare in modo chiaro il risultato fondamentale. Indichiamo con v_n la velocità della particella browniana al tempo $n\Delta t$ ove Δt è piccolo (poi sarà preso il limite $\Delta t \rightarrow 0$), l' eq. di Langevin si può scrivere nella forma

$$v_{n+1} = av_n + bw_n \quad (\text{B.1})$$

ove w_n è una variabile aleatoria ed a e b sono costanti da scegliere in modo opportuno (ovviamente $a \simeq 1 - \Delta t/\tau$) per ora diciamo che $0 < a < 1$. Per semplicità di calcolo assumiamo che le $\{w_n\}$ siano variabili indipendenti e distribuite $N(0, 1)$, ovvero variabili gaussiane a media nulla, varianza 1 e scorrelate, assumiamo inoltre che v_0 sia $N(\langle v_0 \rangle, \sigma_0^2)$ ed indipendente da $\{w_n\}$. Ricordando che la combinazione lineare di variabili gaussiane è ancora gaussiana è sufficiente determinare $\langle v_n \rangle$ e σ_n^2 . Con semplici calcoli si ottengono le relazioni di ricorrenza:

$$\langle v_{n+1} \rangle = a \langle v_n \rangle \quad \sigma_{n+1}^2 = a^2 \sigma_n^2 + b^2 \quad (\text{B.2})$$

che possono essere facilmente risolte

$$\langle v_n \rangle = a^n \langle v_0 \rangle \quad \sigma_n^2 = \sigma_\infty^2 + a^{2n}(\sigma_0^2 - \sigma_\infty^2), \quad (\text{B.3})$$

ove $\sigma_\infty^2 = \langle v^2 \rangle = b^2/(1 - a^2)$.

Quindi la variabile v_n è distribuita $N(\langle v_n \rangle, \sigma_n^2)$, ove $\langle v_n \rangle$ e σ_n^2 tendono al loro valore asintotico con un "tempo caratteristico" (in unità Δt) $n_c = 1/|\ln a|$. Notare che se vogliamo che $\langle v^2 \rangle$ sia una quantità finita allora si deve richiedere $b \simeq \text{const.} \sqrt{\Delta t}$ e subito si capisce che la variabile $bw_n/\Delta t$, che nel limite $\Delta t \rightarrow 0$ diventa F_f/m , è un oggetto un piuttosto "selvaggio".

Consideriamo ora l'evoluzione della posizione: $x_{n+1} = x_n + \Delta t v_n$ e calcoliamo il coefficiente di diffusione D . Poiché siamo interessati al comportamento a tempi lunghi, ed il rilassamento della distribuzione di probabilità delle velocità è rapido, possiamo assumere che le velocità siano distribuite secondo $N(0, \langle v^2 \rangle)$. Scrivendo lo spostamento della particella browniana nella forma

$$x_n - x_0 = \Delta t \sum_{j=0}^{n-1} v_j \quad (\text{B.4})$$

si ottiene

$$\langle [x_n - x_0]^2 \rangle = \Delta t^2 \{ n \langle v^2 \rangle + 2 \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-j-1} \langle v_j v_{j+k} \rangle \} \quad (\text{B.5})$$

un semplice calcolo mostra che $\langle v_j v_{j+1} \rangle = a \langle v^2 \rangle$ e più in generale $\langle v_j v_{j+k} \rangle = a^k \langle v^2 \rangle$, quindi la sommatorie nella (B.5) sono riconducibili a somme di serie geometriche. A questo punto è facile calcolare il coefficiente di diffusione

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2n\Delta t} \langle [x_n - x_0]^2 \rangle \quad (\text{B.6})$$

ove $t = n\Delta t$, ricordando che $a \simeq 1 - \Delta t/\tau$ ed usando la (B.5) si ottiene la (A.7):

$$D = \tau \langle v^2 \rangle = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}. \quad (\text{B.7})$$

III. BOX C: IL PRIMO ESEMPIO DI RELAZIONE FLUTTUAZIONE/ DISSIPAZIONE

Consideriamo l'equazione di Langevin nel caso in cui la particella browniana sia sottoposta, oltre che alla forza di attrito viscoso e al rumore termico, a una forza costante F_e ; ad esempio, nel caso di particelle cariche, $F_e = qE$ dove q è la carica della particella in osservazione e E è l'intensità campo elettrico indipendente dalla posizione. Di conseguenza, l'equazione (A.1) diviene:

$$m \frac{dv}{dt} = -6\pi\eta R v + F_f + F_e. \quad (\text{C.1})$$

In questo caso è naturale aspettarsi che la particella raggiungerà una velocità media costante, dopo un tempo di rilassamento dell'ordine di τ . Mediando ambo i membri della (C.1) si ottiene una equazione per questa velocità media di deriva:

$$m \frac{dv_d}{dt} = -6\pi\eta R v_d + F_e, \quad (\text{C.2})$$

dove si è utilizzato il fatto che il rumore è a media nulla e si è definito $v_d(t) \equiv \langle v \rangle$. La velocità stazionaria si ricava ponendo a zero la derivata al primo membro:

$$\mu \equiv v_d(+\infty)/F_e = 1/(6\pi\eta R), \quad (\text{C.3})$$

avendo introdotto la mobilità μ , che è proporzionale alla velocità di deriva ed è indipendente dalla forza applicata. Un confronto diretto tra la (C.1) e la (A.7) porta alla nota formula di Einstein:

$$\mu = D/k_B T \quad (\text{C.4})$$

che è il tipico esempio di una formula di fluttuazione risposta, in cui la mobilità, che è la risposta del sistema ad una perturbazione esterna, si può esprimere in termini di grandezze definite in assenza di perturbazione, come la temperatura e il coefficiente di diffusione.

È semplice vedere come la (C.4) rientra nelle formule di Green-Kubo. Infatti un limite al continuo ($\Delta t \rightarrow 0$) della (B.5) conduce alla relazione tra coefficiente di diffusione e autocorrelazione:

$$D = \int_0^{+\infty} \langle v(t)v(0) \rangle dt. \quad (\text{C.5})$$

In questo la (C.4) corrisponde alla (6) dove la velocità svolge il ruolo della corrente. Bisogna sottolineare che in casi più complicati, in cui le equazioni del moto sono non lineari, per definire la mobilità in modo che non dipenda dall'intensità della forza applicata è necessario effettuare il limite di forza che tende a zero (condizione di risposta lineare).

IV. BOX D: UN ALTRO ESEMPIO DELLA RELAZIONE FLUTTUAZIONE/ DISSIPAZIONE

Anche se, in un sistema macroscopico, le fluttuazioni di una generica variabile (ad esempio l'energia) intorno al suo valore di equilibrio sono percentualmente molto piccole (tipicamente $O(1/\sqrt{N})$, ove N è il numero di particelle del sistema) questo non significa affatto che non siano osservabili e concettualmente importanti.

Abbiamo visto che la RFD fornisce una connessione tra le fluttuazioni di un sistema imperturbato ed un' opportuna funzione di risposta. Un altro esempio importante di RFD è l' identità:

$$\langle [E - \langle E \rangle]^2 \rangle = k_B T^2 N c_v \quad (\text{D.1})$$

ove

$$c_v = \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle \quad (\text{D.2})$$

è il calore specifico (per particella) che può essere visto come una funzione di risposta, in quanto misura la variazione di $\langle E \rangle$ ad un cambiamento di T : $\delta \langle E \rangle = N c_v \delta T$. La formula (D.1), benchè quasi banale, ha la sua rilevanza concettuale, infatti, come notato da Einstein, *se fosse possibile misurare le fluttuazioni di energia del sistema, si avrebbe una determinazione esatta della costante fondamentale* (cioè di k_B e quindi del numero di Avogadro).

La relazione (D.1) mostra il ruolo centrale delle fluttuazioni in meccanica statistica: anche se da un punto di vista meramente numerico risultano praticamente trascurabili, sono in stretta relazione con quantità misurabili (ad esempio il calore specifico) e forniscono un'ulteriore evidenza della struttura corpuscolare della materia.

V. BOX E: LE RELAZIONI DI FLUTTUAZIONE

Uno sviluppo recente dello studio delle fluttuazioni in meccanica statistica è costituito dai cosiddetti *teoremi o relazioni di fluttuazione*, leggermente diversi tra loro a seconda dei sistemi fisici e delle assunzioni di partenza utilizzate [4, 5, 7]. Quel che accomuna questi risultati è la possibilità di trattare perturbazioni molto forti e quindi sistemi arbitrariamente lontani dall'equilibrio, a differenza delle RFD discusse nel testo, che sono valide solo in regime di “risposta lineare” e quindi per perturbazioni piccole. Il prezzo da pagare per questa maggior generalità è, purtroppo, un minor potere predittivo. Discutiamo brevemente il caso particolare di sistemi sottoposti ad una perturbazione stazionaria, in cui, dopo un transiente iniziale, si raggiunge uno stato statisticamente stazionario con fluttuazioni.

Consideriamo, come esempio, illustrato in Figura 5 (sinistra), un fluido contenuto in un contenitore formato da due cilindri concentrici (il contenitore ha quindi sezione anulare): se uno dei cilindri viene messo in rotazione, il fluido è sottoposto ad uno sforzo di taglio (cfr. figura a lato). Quando la velocità di rotazione è sufficientemente bassa il profilo di velocità è stazionario e lineare: vicino al bordo esterno il fluido ha la velocità del cilindro rotante, vicino a quello interno è fermo. Aumentando la velocità si può raggiungere un regime turbolento. In una simulazione di Dinamica Molecolare è possibile misurare la corrente di

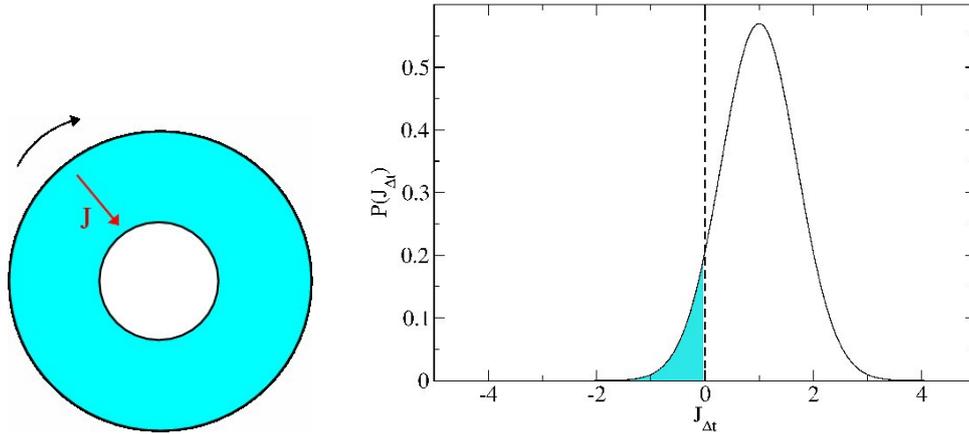


Figura 5: Sinistra: schema generale di un esperimento su un fluido in una cella cilindrica; una delle pareti del recipiente viene messa in moto con velocità costante. Il fluido a contatto con la parete cerca di seguirne il movimento, propagando al suo interno una “forza” trasversale (questa propagazione di momento corrisponde alla corrente J indicata in figura). Destra: la corrente $J_{\Delta t}$ mediata su un tempo Δt , se misurata in un sistema piccolo e per valori piccoli di Δt , è caratterizzata da fluttuazioni ampie che possono anche diventare negative; qui mostriamo la densità di probabilità di queste fluttuazioni: l’area della regione blu, corrispondente ai valori $J_{\Delta t} < 0$, indica la probabilità di avere le cosiddette “violazioni del secondo principio della termodinamica”.

impulso trasversale, J , che percorre il fluido a partire dal cilindro esterno verso l’interno. Questa corrente equivale alla cosiddetta componente trasversale del tensore degli stress.

Si tratta di una misura dell’irreversibilità del sistema: infatti filmando l’esperimento e riproducendo il filmato al contrario, si vedrebbe la corrente (nell’ipotesi di poterla misurare) procedere nel verso opposto e sarebbe possibile riconoscere quale dei due sensi di riproduzione è quello naturale. Per questa ragione la misura della corrente è anche una misura della produzione di entropia. La presenza costante della perturbazione esterna fa sì che ci sia una produzione di entropia che viene continuamente bilanciata da un flusso uscente di calore verso il termostato accoppiato al sistema. Una simulazione di Dinamica Molecolare permette di idealizzare ancora di più l’esperimento e di prendere in considerazione volumi V molto piccoli, tali da contenere un numero di molecole dell’ordine del centinaio, ad esempio. In questa situazione, una media su tempi lunghi della corrente di impulso mostra lo stesso risultato, con una direzione ben definita dovuta all’irreversibilità dell’esperimento. Su tempi brevi, d’altra parte, si osservano scostamenti dal valor medio. Se i tempi sono abbastanza

brevi e/o il sistema è abbastanza piccolo, è possibile osservare fluttuazioni della corrente nella direzione opposta a quella media: questo può far sospettare una “violazione” del secondo principio della termodinamica, asserzione che non è corretta in quanto i principi empirici della termodinamica sono validi per sistemi formati da un gran numero di molecole. Definito un tempo Δt (non necessariamente piccolo) su cui si misura una media temporale della corrente, $J_{\Delta t} = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} J(s) ds$, è possibile ripetere la misura un grande numero di volte in modo da ottenere la densità di probabilità $P(J_{\Delta t})$: un esempio di questa probabilità è mostrato in figura 5 (destra), dove in azzurro è stata evidenziata la regione $J_{\Delta t} < 0$ corrispondente alle cosiddette violazioni del secondo principio. Nel 1993, Evans, Cohen e Morriss [4] hanno mostrato che è valido questo risultato

$$\frac{P(J_{\Delta t})}{P(-J_{\Delta t})} = \exp(CV J_{\Delta t} \Delta t) \quad (\text{E.1})$$

che è di notevole interesse e ha preso il nome di relazione di fluttuazione. In Eq. (E.1), C è una costante che non dipende da Δt o da V ed è calcolabile esplicitamente. La quantità $CV J_{\Delta t} \Delta t$ è, per questo sistema, la “produzione di entropia” di cui discusso sopra. In seguito, questa relazione è stata generalizzata e, sotto opportune ipotesi, è stata anche dimostrata come teorema. Notare che la relazione (E.1) non determina la forma della $P(J_{\Delta t})$ ma impone dei vincoli, ad esempio, per il caso della distribuzione gaussiana, il valor medio e la varianza non sono arbitrari ma deve esistere una precisa relazione tra le due quantità [7].

Dalla formula di fluttuazione, Eq. (E.1), emerge direttamente il ruolo della taglia del sistema (il volume V) e della durata Δt della misura, che compaiono nell’esponentiale nel membro di destra: appare chiaro quindi che, aumentando V e/o Δt , la probabilità di osservare valori negativi della produzione di entropia diminuisce esponenzialmente e il secondo principio della termodinamica è salvo per sistemi macroscopici. È importante sottolineare che la validità di relazioni del tipo (E.1) è stata dimostrata per un’ampia classe di sistemi.

VI. BOX F: FLUTTUAZIONE-DISSIPAZIONE NEI VETRI

Consideriamo un sistema Hamiltoniano, con Hamiltoniana H_0 , e perturbiamolo con un termine $\delta H = -\delta h(t)B$: ci si può domandare qual’è l’effetto di tale perturbazione su un’osservabile A . Se ci limitiamo agli effetti lineari (piccole perturbazioni) il problema si riduce allo studio di perturbazioni impulsive applicate al tempo t_1 , $\delta h(t) = \delta(t - t_1)\delta h(t_1)$ e la

quantità fondamentale è la risposta

$$R_{Ah}(t_1, t_2) = \frac{\overline{\delta A(t_2)}}{\delta h(t_1)}. \quad (\text{F.1})$$

Kubo ha dimostrato che se vale la statistica di Boltzmann-Gibbs (i.e. per un sistema in equilibrio statistico) si ha la relazione

$$R_{Ah}(t_1, t_2) = -\beta \frac{d}{dt_2} C_{AB}(t_1, t_2) \quad (\text{F.2})$$

dove $\beta = \frac{1}{k_B T}$ e $C_{AB}(t_1, t_2) = \langle A(t_2)B(t_1) \rangle$. In presenza di equilibrio statistico, le quantità a due tempi nelle formule precedenti dipendono, dalla sola differenza $t_2 - t_1$: si parla in questo caso di invarianza per traslazioni temporali. Notare che la (F.2) può essere vista come un modo per definire, e misurare, la temperatura di un sistema Hamiltoniano all'equilibrio termodinamico.

Il risultato precedente è valido sotto l'ipotesi che il sistema sia ergodico e si abbiano “buone” proprietà statistiche. In pratica la media temperale di una generica osservabile coincide con la media sulla misura di probabilità della distribuzione canonica ρ_I di Boltzmann-Gibbs. Ed inoltre la dinamica del sistema è in grado di far dimenticare la distribuzione di probabilità iniziale, facendola evolvere in un tempo caratteristico (dipendente dai parametri del sistema, in particolare la taglia), verso la distribuzione invariante ρ_I .

Nonostante il grande successo di questo approccio nella descrizione di un'ampia classe di fenomeni, esso presenta dei limiti intrinseci nel caso in cui la dinamica del sistema in esame mantenga una memoria delle condizioni iniziali per tempi molto lunghi. In molti casi questo regime dinamico è rilevante fisicamente, in quanto il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio è macroscopicamente lungo, se non addirittura superiore ai tempi tipici di un esperimento in laboratorio.

Un esempio paradigmatico di questi sistemi sono i vetri: raffreddando queste sostanze a partire dalla fase liquida, la termodinamica prevederebbe il raggiungimento di uno stato solido in cui gli atomi o le molecole costituenti si dispongono in un ordine spaziale regolare, detto cristallino. Tuttavia il vetro assume piuttosto una configurazione amorfa e la mantiene per tempi lunghissimi, come testimoniano le vetrate delle cattedrali medioevali [10, 11].

Ci sono molti esempi di sistemi fisici di questo tipo che manifestano il loro stato di non equilibrio rivelando proprietà di memoria molto importanti. È il caso dei sistemi che presentano una dinamica detta di invecchiamento (*aging*), la cui risposta ad una perturbazione

esterna rallenta con il passare del tempo o con la durata della perturbazione: se prendiamo un pezzo di PVC (una delle più comuni plastiche), e lo pieghiamo, esso ritornerà alla posizione iniziale in un tempo che dipende da quanto tempo l'abbiamo tenuto sotto sforzo. Alcuni sistemi magnetici presentano lo stesso comportamento, dove ora la perturbazione è determinata da un campo magnetico esterno. In questi casi la dinamica del sistema non è stazionaria, ovvero dipende esplicitamente da almeno due tempi: il tempo di applicazione della perturbazione e il tempo di osservazione.

Dal punto di vista teorico, questo comportamento è stato studiato a partire da alcuni modelli inizialmente nati per descrivere materiali magnetici disordinati, ma dei quali si è presto riconosciuto il valore paradigmatico per i fenomeni vetrosi e complessi. Lo studio di questi sistemi modello, detti vetri di spin, ha portato all'introduzione di nuovi concetti e strumenti teorici [10, 11, 17, 18]. In particolare, allo scopo di caratterizzare la dinamica lenta di queste sostanze, è stato recentemente suggerito uno scenario detto di *debole rottura di ergodicità*, che delineamo qui di seguito.

Per un sistema di taglia finita, ovvero con un numero N di gradi di libertà, la dinamica del sistema dovrà sempre condurre all'equilibrio termodinamico. Definita la funzione di correlazione a due tempi di un osservabile O , ovvero $C_N(t_1, t_2) = \langle O(t_1)O(t_2) \rangle$, si ha che per N finito $\lim_{t_1 \rightarrow \infty} C_N(t_1, t_1 + \tau) = c_N(\tau)$, ovvero a tempi lunghi la dinamica risulta stazionaria. La funzione $c_N(\tau)$ per τ grandi tende al quadrato del valore di equilibrio medio dell'osservabile O , ovvero $\lim_{\tau \rightarrow \infty} c(\tau) = \langle O \rangle^2$. Questo indica semplicemente che a tempi molto lunghi il sistema perde memoria delle condizioni iniziali e le correlazioni temporali scompaiono. Per un sistema molto grande $N \gg 1$ però, il tempo per questa decorrelazione può essere molto grande e può crescere con l'aumentare della taglia N del sistema. Allo scopo di comprendere il regime di non equilibrio, si può tenere conto esplicitamente della taglia del sistema N nella funzione di correlazione $C_N(t_1, t_2)$. I limiti in considerazione esplicitamente sono dunque due, e possono non commutare, ovvero:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{t_1 \rightarrow \infty} C_N(t_1, t_2) \neq \lim_{t_1 \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty} C_N(t_1, t_2). \quad (\text{F.3})$$

Chiamata $C(t_1, t_2)$ la funzione di correlazione nel limite termodinamico, possiamo effettuare il limite asintotico in diversi modi, ottenendo risultati diversi. Ad esempio, facendo divergere i due tempi in modo da tenere costante la loro differenza $\tau = t_2 - t_1$ si otterrà:

$$\lim_{t_1 \rightarrow \infty} C(t_1, t_1 + \tau) = C_{ST}(\tau). \quad (\text{F.4})$$

Questa C_{ST} descrive così una dinamica stazionaria del sistema (cioè una volta raggiunto uno stato statisticamente stazionario), ma che può non esaurire la descrizione della dinamica del sistema. Se difatti si decide di osservare la dinamica su di un'altra scala di tempi, ad esempio considerando $t_2 = \zeta t_1$, allora il limite asintotico potrebbe condurre a

$$\lim_{t_1 \rightarrow \infty} C(t_1, \zeta t_1) = C_a(\zeta). \quad (\text{F.5})$$

È facile comprendere come i due limiti asintotici (F.4) e (F.5) non sono incompatibili. Infatti, ad esempio, una funzione del tipo

$$C(t_1, t_2) = C_{ST}(t_2 - t_1) + C_a(t_2/t_1) - q, \quad (\text{F.6})$$

soddisfa entrambi i limiti purché $C_a(1) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} C_{ST}(\tau) \equiv q$. Questa parametrizzazione sembra la più semplice in grado di descrivere una delle dinamiche di invecchiamento note, la dinamica di non equilibrio di ordinamento di fase, in cui una lunghezza caratteristica $\xi(t)$ descrive la taglia tipica delle regioni equilibrate del sistema in una delle fasi di equilibrio in competizione [11, 18]. L'interpretazione più intuitiva di un tale scenario è la seguente: la funzione C_{ST} che assume valori tra $C(t, t)$ e q rappresenta le fluttuazioni di equilibrio locale del sistema, ovvero le fluttuazioni interne ai domini di fase dovuti alla agitazione termica tipiche di un sistema all'equilibrio, come se tutto il sistema fosse in unica fase. A tempi lunghi, però, si osservano delle deviazioni dovute ai movimenti delle interfacce tra i domini e alla crescita della lunghezza caratteristica di questi. La correlazione assume valori più piccoli di q e, per tempi molto lunghi, il sistema perde memoria della struttura dei domini presenti al tempo t_1 , organizzandosi in domini di taglia molto maggiore.

L'aspetto interessante è che il valore della funzione di correlazione, più che i valori di t_1 e t_2 , determina la scala dei tempi alla quale stiamo osservando il fenomeno. Se C è maggiore di q stiamo osservando la dinamica di quasi equilibrio all'interno dei domini di fase, mentre per valori più piccoli si manifesta la dinamica di invecchiamento dovuta al movimento delle interfacce.

Poiché non siamo in una situazione di equilibrio termodinamico, non possiamo utilizzare la (F.2): è però possibile elaborare una teoria basata sulla descrizione della dinamica non stazionaria che coinvolge la funzione di correlazione a due tempi $C(t_1, t_2)$ e la risposta del sistema all'applicazione di un piccolo campo magnetico $R(t_1, t_2)$. In questa teoria si ipotizza la validità di una relazione di fluttuazione e dissipazione di non-equilibrio in cui, al posto

della temperatura, compare un fattore $X(t_1, t_2)$ che dipende esplicitamente dal tempo.

$$R(t_1, t_2) = X(t_1, t_2) \partial_{t_1} C(t_1, t_2). \quad (\text{F.7})$$

Per queste dinamiche molto lente, si assume poi che questo fattore X dipenda dal tempo solo attraverso la funzione di correlazione, ovvero che $X(t_1, t_2) = X[C(t_1, t_2)]$. Questa assunzione equivale appunto a considerare, per tempi molto lunghi, la funzione di correlazione come un “orologio” della dinamica, ovvero il valore di C diventa una misura della scala di tempo in considerazione. Più precisamente, questo fattore di violazione della relazione di fluttuazione e dissipazione abituale, si definisce, se esiste, come:

$$X(C) = \lim_{\substack{t_1, t_2 \rightarrow \infty \\ C(t_1, t_2) = C}} \frac{R(t_1, t_2)}{\partial_{t_1} C(t_1, t_2)} \quad (\text{F.8})$$

Questi risultati hanno aperto un dibattito abbastanza ampio sul significato di questa relazione di fluttuazione e dissipazione di non equilibrio.

Abbiamo quindi una generalizzazione del concetto di “temperatura” che nell’ambito dei sistemi con aging è una quantità che dipende dal tempo di osservazione e, in certi casi, dal modo in cui è effettuato l’esperimento. La procedura più usata consiste nel misurare la risposta integrata ovvero

$$\chi(t_1, t) = \int_{t_1}^t dt' R(t_1, t') \quad (\text{F.9})$$

che coincide con la risposta media ad una perturbazione “a gradino”, ovvero $\delta h(t) = 0$ per $t < t_1$ and $\delta h(t) = \delta h(t_1)$ per $t > t_1$ e l’autocorrelazione $C(t_1, t)$ del sistema non perturbato. È facile verificare che un grafico parametrico in cui si disegnino i punti di ascissa $C(t_1, t)$ e ordinata $\chi(t_1, t)$ per valori di $t \geq t_1$ (a t_1 fissato) risulterà in una retta di pendenza $-\beta$ se il sistema è all’equilibrio, oppure ad una curva con pendenza variabile $\tilde{\beta}(C)$. La pendenza di questo grafico parametrico, in pratica, permette una misura di questa temperatura sperimentale della temperatura “generalizzata”. Nella Figura 6 mostriamo un esempio di questa misura.

[1] I lavori di A. Einstein sul moto browniano sono stati tradotti in inglese e raccolti nel volume *Investigation on the Theory of the Brownian Motion* (Dover Publ., 1956).

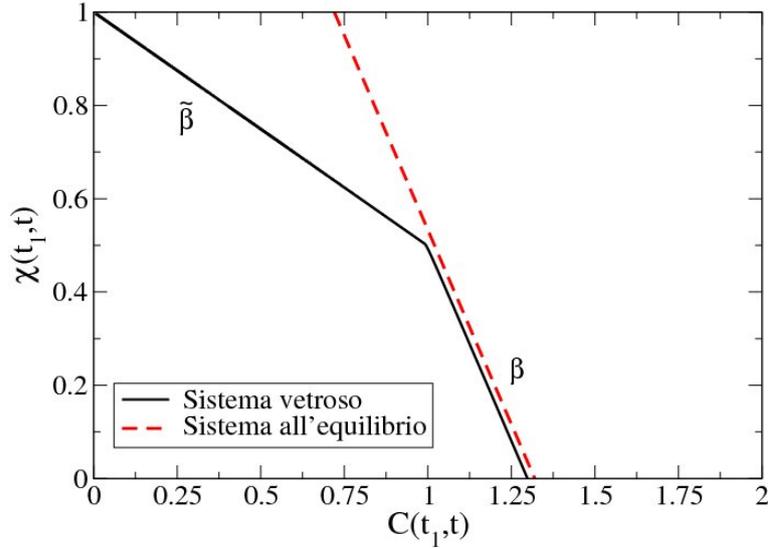


Figura 6: Un esempio di grafico parametrico χ vs. C (risposta integrata e autocorrelazione): la retta tratteggiata rossa è il risultato quando il sistema è all'equilibrio termodinamico, la pendenza della retta (cambiata di segno) è l'inverso della temperatura, β ; la curva nera invece corrisponde al caso di un sistema con dinamica lenta con tempi caratteristici ben separati, per cui è possibile individuare una pendenza a grandi valori di C , cioè tempi brevi, β corrispondente all'inverso della temperatura ambiente, ed una a piccoli valori di C , tempi lunghi, $\tilde{\beta}$ da cui si può definire una temperatura generalizzata $1/\tilde{\beta} > T$.

- [2] L. Onsager, *Reciprocal Relations in Irreversible Processes I, II*, Phys. Rev. **37**, 405; **38**, 2265 (1931).
- [3] R. Kubo, *The fluctuation-dissipation theorem*, Rep. Prog. Phys. **29**, 255 (1966).
- [4] D. J. Evans, E. G. D. Cohen, G. P. Morriss, *Probability of second law violations in shearing steady flows*, Phys. Rev. Lett. **71**, 2401 (1993).
- [5] G. Gallavotti and E. D. G. Cohen, *Dynamical ensembles in stationary states*, J. Stat. Phys. **80**, 931 (1995).
- [6] C. Jarzynski, *Nonequilibrium equality for free energy differences*, Phys. Rev. Lett. **78**, 2690 (1997).
- [7] U. Marini Bettolo Marconi, A. Puglisi, L. Rondoni and A. Vulpiani, *Fluctuation-dissipation: Response theory in statistical physics*, Phys. Rep. **461**, 111 (2008).
- [8] C. Bustamante, J. Liphardt and F. Ritort, *The nonequilibrium thermodynamics of small systems*, Phys. Today **58**, 43 (2005).

- [9] J. Perrin *Les Atomes* (Alcan, Paris 1913), traduzione italiana *Gli Atomi* (Editori Riuniti, Roma 1981).
- [10] M. Mézard, G. Parisi and M. A. Virasoro, *Spin-glasses and beyond* (World Scientific, Singapore, 1987).
- [11] L. Leuzzi and Th. M. Nieuwenhuizen, *Thermodynamics of the Glassy State* (Taylor & Francis, 2007).
- [12] M. Smoluchowski *Sur le chemin moyen parcouru par les molécules d'un gaz et sur son rapport avec la théorie de la diffusion*, Bull. Int. Acc. Sciences de Cracovie, 202 (1906).
- [13] Per un'ottima rassegna, in parte anche storica, sul moto browniano con una dettagliata analisi dei lavori di Einstein, Smoluchowski e Perrin si veda S. Chandrasekhar *Stochastic problems in physics and astronomy* Rev. Mod. Phys, **15**, 1 (1943).
- [14] P. Langevin *Sur la théorie du mouvement brownien*, C. R. Acad. Sci. (Paris) **146**, 530 (1908); traduzione inglese: *On the Theory of Brownian Motion* Am. J. Phys. **65** 1079 (1997).
- [15] R. Newburgh, J. Peidle e W. Rueckner *Einstein, Perrin, and the reality of atoms: 1905 revisited* Am. J. Phys. **74** 478 (2006).
- [16] L. Cohen, *The history of noise - On the 100 th anniversary of its birth*, IEEE Signal Proc. Mag. **22**, 20 (2005).
- [17] T. Castellani and A. Cavagna. *Spin-glass theory for pedestrians*, J. Stat. Mech. P05012 (2005).
- [18] L. F. Cugliandolo, *Dynamics of glassy systems*, Lecture notes in *Slow Relaxation and non equilibrium dynamics in condensed matter, Les Houches Session 77 July 2002*. cond-mat/0210312v2

VII. BIOGRAFIE

Andrea Baldassarri si è laureato a Roma con una tesi sulla dinamica di non equilibrio dei vetri di spin, sotto la supervisione di Giorgio Parisi, per poi recarsi a Parigi, per conseguire il dottorato di ricerca lavorando su temi legati a dinamiche di ordinamento di fase, teoria della percolazione e modelli di materiali granulari. Tuttora continua ad occuparsi di dinamiche di non equilibrio, fisica dei materiali granulari e sistemi dalle geometrie irregolari e frattali, mantenendo collaborazioni scientifiche con istituti di ricerca francesi. Lavora attualmente, come ricercatore precario, all'Università di Roma La Sapienza, nell'ambito di un

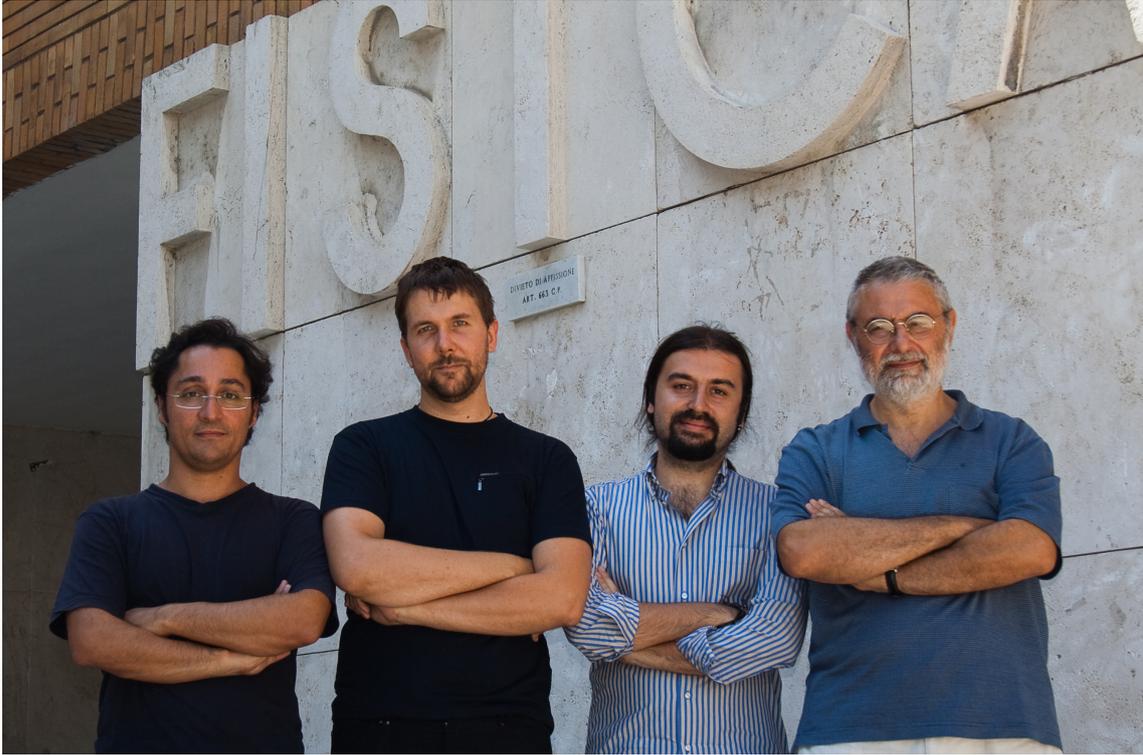


Figura 7: Gli autori, da sinistra a destra: Andrea Baldassarri, Andrea Puglisi, Dario Villamaina e Angelo Vulpiani.

progetto europeo al quale ha contribuito fin dalla sua ideazione.

Andrea Puglisi si è laureato e ha conseguito il dottorato all'Università di Roma La Sapienza, studiando modelli di materiali granulari fluidizzati come esempi di fisica statistica fuori equilibrio, ha poi trascorso due anni presso l'Université Paris-Sud con una borsa Marie-Curie, ed è ora ricercatore presso il CNR-INFM, nell'istituto SMC (Statistical Mechanics and Complexity) di Roma. Si occupa di sistemi granulari e meccanica statistica di non-equilibrio. È coordinatore del progetto "GranularChaos" finanziato dal programma FIRB-IDEAS.

Dario Villamaina si è laureato in fisica presso l'Università di Roma La Sapienza, studiando modelli di materiali granulari. È attualmente dottorando in fisica presso l'Università di Roma La Sapienza, occupandosi di meccanica statistica di non-equilibrio.

Angelo Vulpiani è attualmente docente di *Meccanica Statistica e Fisica dei Sistemi Dinamici* presso il Dipartimento di Fisica dell'Università di Roma La Sapienza.

I suoi interessi scientifici riguardano il caos e la complessità nei sistemi dinamici, la meccanica statistica di non-equilibrio e dei sistemi disordinati, la turbolenza sviluppata, il

trasporto e la diffusione in fluidodinamica.

È stato visitatore presso diversi Istituti di Ricerca e Università in Francia, Belgio, Svezia, Danimarca e Stati Uniti.

I suoi libri: A.Crisanti, G.Paladin and A.Vulpiani *Products of Random Matrices in Statistical Physics* (Springer-Verlag, Berlin 1993); A.Vulpiani *Determinismo e Caos* (Nuova Italia Scientifica, Roma 1994); T.Bohr, M.H.Jensen, G.Paladin and A.Vulpiani *Dynamical Systems Approach to Turbulence* (Cambridge University Press 1998); P. Castiglione, M. Falcioni, A. Lesne and A. Vulpiani *Chaos and Coarse Graining in Statistical Mechanics* (Cambridge University Press 2008); M. Cencini, F. Cecconi and A. Vulpiani *Chaos: from simple models to complex systems* (World Scientific Publishing Company, 2009)