

# Introduzione alla Fisica dei Sistemi Complessi

Fulvio Baldovin  
`fulvio.baldovin@unipd.it`

Dip. Fisica e Astronomia, Sezione INFN e CNISM, Università di Padova

November 15, 2017

# Sommario

- Termodinamica classica: la manifestazione delle simmetrie fondamentali della fisica
- Il non-equilibrio e la materia attiva
- Uno sguardo ai sistemi complessi: biofisica ed econofisica



# Il non-equilibrio e la materia attiva

Sistemi fuori equilibrio

Teoria delle fluttuazioni

Sistemi discreti

Bilancio dettagliato

Teoria di Onsager

Espressioni di Green-Kubo

Sistemi continui

Momento lineare e tensore di stress

Energia interna

Entropia

Stati della materia

Leggi del trasporto

Sistemi molto lontani dall'equilibrio

Risposta negativa

Teoremi di fluttuazione e del lavoro

Uguaglianza di Jarzynski ed esperimenti di singola molecola

Materia attiva

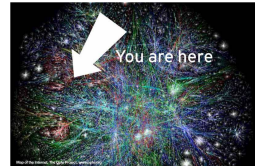
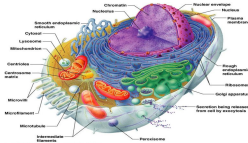
Swarming

Equazione di stato per la pressione?

È possibile ottenere lavoro utile?

# Sistemi fuori equilibrio

Structure of a Generalized Cell



# Teoria delle fluttuazioni – Sistemi discreti

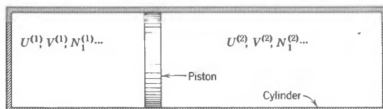


FIGURE 1.2

$$X_k = X_k^{(1)} + X_k^{(2)} \Rightarrow X_k^{(2)} = X_k - X_k^{(1)}$$

$$S_c \left( X_k^{(1)} \middle| X_k \right) = S^{(1)}(X_k^{(1)}) + S^{(2)}(X_k - X_k^{(1)})$$

Al di fuori del punto di massimo,

$$\frac{\partial S_c \left( X_k^{(1)} \middle| X_k \right)}{\partial X_k^{(1)}} = \frac{\partial S^{(1)}(X_k^{(1)})}{\partial X_k^{(1)}} - \frac{\partial S^{(2)}(X_k^{(2)})}{\partial X_k^{(2)}} = P_k^{(1)} - P_k^{(2)} \equiv f_k \neq 0$$

la differenza tra i valori assunti dai parametri intensivi corrisponde ad una **forza termodinamica generalizzata**  $f_k$

## Teoria delle fluttuazioni – Sistemi discreti

L'effetto di questa forza generalizzata è quello di introdurre una variazione dei parametri estensivi  $X_k^{(1)}$ ,  $X_k^{(2)}$  che tende a portare il sistema in equilibrio

Per quantificare questo effetto e conseguentemente la rapidità dei processi irreversibili è necessario **introdurre in termodinamica la dimensione tempo**

Il flusso (globale) uscente dalla regione (1) e entrante nella regione (2) è

$$J_k(t) = + \frac{dX_k^{(1)}(t)}{dt} = - \frac{dX_k^{(2)}(t)}{dt}$$

e la produzione di entropia

$$\frac{dS_c \left( X_k^{(1)}(t) \middle| X_k \right)}{dt} = J_k(t) f_k(t)$$

## Bilancio dettagliato

La condizione di bilancio dettagliato caratterizza sistemi in equilibrio o fluttuazioni spontanee attorno all'equilibrio termodinamico

$$\Pi \left( X_k^{(1)'} \middle| X_k^{(1)} \right) p \left( X_k^{(1)} \right) = \Pi \left( X_k^{(1)} \middle| X_k^{(1)'} \right) p \left( X_k^{(1)'} \right)$$

dove

- $p \left( X_k^{(1)} \right)$  è la probabilità di avere il valore  $X_k^{(1)}$  nella reg. (1)
- $\Pi \left( X_k^{(1)'} \middle| X_k^{(1)} \right)$  è la probabilità che in un certo intervallo di tempo si passi al valore  $X_k^{(1)'}$  nella regione (1), dato che inizialmente si aveva il valore  $X_k^{(1)}$

La validità del bilancio dettagliato implica la **reversibilità nel tempo dei processi termodinamici**

# Teoria di Onsager

$$J_k(t) = -\frac{dX_k^{(1)}(t)}{dt} = \frac{dX_k^{(2)}(t)}{dt}, \quad f_k(t) = P_k^{(1)}(t) - P_k^{(2)}(t)$$

Nell'ipotesi del bilancio dettagliato, per sistemi Markoviani (senza memoria), è possibile dimostrare che per forze sufficientemente piccole **i flussi sono direttamente proporzionali alle forze generalizzate**:

$$J_k(t) \simeq \Lambda_k f_k(t)$$

dove

$$\Lambda_k = \left. \frac{\partial J_k}{\partial f_k} \right|_{f_k=0} > 0$$

è un coefficiente di trasporto (conduttività)

## Teoria di Onsager

$$J_k(t) = -\frac{dX_k^{(1)}(t)}{dt} = \frac{dX_k^{(2)}(t)}{dt}, \quad f_{k'}(t) = P_{k'}^{(1)}(t) - P_{k'}^{(2)}(t)$$

Più precisamente, una forza  $f_{k'}$  può indurre un flusso  $J_k$  associato ad una variabile estensiva non coniugata ( $k' \neq k$ )

$$J_k(t) \simeq \sum_{k'} \Lambda_{k k'} f_{k'}(t)$$

dove

$$\Lambda_{k k'} = \left. \frac{\partial J_k}{\partial f_{k'}} \right|_{f_k=0}$$

è la matrice dei coefficienti di trasporto (conduttività), definita positiva. Onsager ha dimostrato

$$\Lambda_{k k'} = \Lambda_{k' k}$$

## Ipotesi della regressione all'equilibrio

Come ulteriore importante elemento della sua teoria, Onsager ha ipotizzato che i coefficienti di trasporto associati alle fluttuazioni spontanee di un sistema descrivano anche la regressione all'equilibrio di un sistema esternamente perturbato attraverso l'alterazione dei parametri intensivi:

$$f_k(t) = P_k^{(1)}(t) - P_k^{(2)}(t) \neq 0$$

(piccola) perturbazione esterna



Stessi  $\Lambda_{kk'}$

## Espressioni di Green-Kubo

È possibile dimostrare che i coefficienti di trasporto si possono ottenere dalle auto-correlazioni dei flussi (espressioni di Green-Kubo):

$$\Lambda_{kk'} = \frac{1}{k_B} \int_0^{+\infty} dt \langle J_k(t) J_{k'}(0) \rangle_{f_k=0}$$

Una recente proposta suggerisce che i coefficienti di trasporto possano essere ottenuti come derivate seconde di una versione “dinamica” dell’entropia di Boltzmann

In questo modo, essi assumono un ruolo del tutto analogo alle funzioni di risposta  $C_V$ ,  $\kappa_T$ ,  $\alpha_T$  che abbiamo visto nella termodinamica di equilibrio

# Sistemi continui

Flussi e forze generalizzate trovano la loro collocazione più naturale nell'ambito dei **sistemi continui**

- Un **punto materiale** è una regione spaziale sufficientemente piccola da poter essere considerata puntiforme e senza struttura sulla scala umana, ma tale da contenere così tanti atomi o molecole da costituire un grande sistema termodinamico ( $1 \text{ mm}^3$  di gas contiene circa  $10^{16}$  molecole)

$$\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$$

- Le variabili estensive vengono considerate quantità per unità di volume, **densità**:

$$X_k \rightarrow \rho_{X_k}, \quad [\rho_{X_k}] = \frac{[X_k]}{\mathbb{L}^3}$$

- Variabili estensive ed intensive divengono **campi**

$$\rho_{X_k} = \rho_{X_k}(\mathbf{x}, t), \quad P_k = P_k(\mathbf{x}, t),$$

# Sistemi continui

- Per definizione, un punto materiale è una regione spaziale **aperta**, in **movimento**, con **proprietà inerziali**



Tra le variabili estensive  $X_k$  vanno incluse:

- Energia interna:  $U \rightarrow \rho_U(\mathbf{x}, t)$
- Momento lineare:  $\mathbf{P} \rightarrow \rho_P(\mathbf{x}, t) = \rho_M(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$
- Momento angolare:  $\mathbf{L} \rightarrow \rho_L(\mathbf{x}, t) = \mathbf{x} \times \rho_P(\mathbf{x}, t)$
  
- Numero di particelle della specie chimica “a”:  $N^a \rightarrow \rho_{N^a}(\mathbf{x}, t)$
- Quantità di carica elettrica:  $Q \rightarrow \rho_Q(\mathbf{x}, t)$
- Quantità di materia (massa):  $M \rightarrow \rho_M(\mathbf{x}, t)$

# Sistemi continui

L'equazione discreta

$$J_k(t) = -\frac{dX_k^{(1)}(t)}{dt}$$

viene rimpiazzata dall'equazione di continuità

$$\partial_t \rho_{X_k}(\mathbf{x}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_{X_k}(\mathbf{x}, t) + \pi_{X_k}(\mathbf{x}, t)$$

dove

- $\pi_{X_k}(\mathbf{x}, t)$  è il tasso di produzione volumetrico della quantità  $X_k$
- $\mathbf{j}_{X_k}(\mathbf{x}, t)$  è la densità di corrente (flusso locale) di  $X_k$

La densità di corrente si divide in un termine **convettivo**, legato alla velocità  $\mathbf{v}$  del centro di massa del punto materiale, e in un termine **conduttivo**  $\mathbf{j}_{X_k}^c$ :

$$\mathbf{j}_{X_k}(\mathbf{x}, t) = \rho_{X_k}(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) + \mathbf{j}_{X_k}^c(\mathbf{x}, t)$$

# Momento lineare e tensore di stress

Per il momento lineare abbiamo (in assenza di campi magnetici)

- Densità:

$$\rho_p(\mathbf{x}, t) = \rho_M(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$$

$$\rho_{p_i} = \rho_M v_i$$

- Densità di corrente (flusso locale):

$$\bar{\bar{\mathbf{j}}}_p(\mathbf{x}, t) = \rho_M(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) - \bar{\bar{\mathbf{T}}}(\mathbf{x}, t)$$

$$j_{p_{ij}} = \rho_M v_i v_j - T_{ij}$$

( $T_{ij} = T_{ji}$  è il tensore di stress – tensore delle tensioni o degli sforzi)

- Tasso di produzione:

$$\pi_p(\mathbf{x}, t) = \rho_M(\mathbf{x}, t) \mathbf{g}(\mathbf{x}, t) + \rho_Q(\mathbf{x}, t) \mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$$

$$\pi_{p_i} = \rho_M g_i + \rho_Q E_i$$

## Momento lineare e tensore di stress

Il tensore di stress si divide in una parte reversibile e in una parte dissipativa:

$$T_{ij} = T_{ij}^r + T_{ij}^d$$

- $T_{ij}^r$  corrisponde alla pressione o alle deformazioni elastiche;
- $T_{ij}^d$  agli effetti viscosi

Ad esempio, per un fluido newtoniano incomprimibile

$$T_{ij}^r = -\delta_{ij} P$$

$$T_{ij}^d = \eta_s (\partial_i v_j + \partial_j v_i)$$

( $P$  è la pressione e  $\eta_s$  la viscosità di shear)

# Energia interna

Per l'energia **interna** (energia totale meno energia cinetica e potenziale del punto materiale) abbiamo (in assenza di campi magnetici)

- Densità:

$$\rho_U(\mathbf{x}, t)$$

- Densità di corrente (flusso locale):

$$\mathbf{j}_U(\mathbf{x}, t) = \rho_U(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) + \mathbf{j}_U^c(\mathbf{x}, t)$$

- Tasso di produzione:

$$\pi_U(\mathbf{x}, t) = \overline{\overline{\mathbf{T}}}(\mathbf{x}, t) \cdot \overline{\overline{\mathbf{G}}}(\mathbf{x}, t) + \mathbf{j}_Q^c(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$$

$$\pi_U = T_{ij} G_{ij} + j_{Qi}^c E_i$$

(convenzione di Einstein: si sommano gli indici ripetuti)

dove  $G_{ij}$  è il gradiente di velocità simmetrico

$$G_{ij} \equiv \frac{\partial_i v_j + \partial_j v_i}{2}$$

## Densità di corrente elettrica conduttiva

Anche la densità di corrente elettrica conduttiva si divide in una parte reversibile e in una parte dissipativa:

$$\mathbf{j}_Q^c = \mathbf{j}_Q^{c,r} + \mathbf{j}_Q^{c,d}$$

- $\mathbf{j}_Q^{c,r}$  corrisponde alla polarizzazione elettrica;
- $\mathbf{j}_Q^{c,d}$  alla dissipazione per effetto Joule

# Entropia

Per l'entropia abbiamo (in assenza di campi magnetici)

- Densità:

$$\rho_s(\mathbf{x}, t)$$

- Densità di corrente (flusso locale):

$$\mathbf{j}_s(\mathbf{x}, t) = \rho_s(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{T}(\mathbf{x}, t) \mathbf{j}_U^c(\mathbf{x}, t) - \sum_{a=1}^s \frac{\mu^a}{T}(\mathbf{x}, t) \mathbf{j}_{Na}^c(\mathbf{x}, t)$$

- Tasso di produzione:

$$\pi_s(\mathbf{x}, t) = \pi_s^{\text{ct}}(\mathbf{x}, t) + \pi_s^{\text{d}}(\mathbf{x}, t) + \pi_s^{\text{f}}(\mathbf{x}, t) + \pi_s^{\text{j}}(\mathbf{x}, t) + \pi_s^{\text{chim}}(\mathbf{x}, t)$$

# Entropia

## Produzione di entropia

$$\pi_S = \pi_S^{\text{ct}} + \pi_S^{\text{d}} + \pi_S^{\text{f}} + \pi_S^{\text{j}} + \pi_S^{\text{chim}}$$

- $\pi_S^{\text{ct}}$ : conduzione termica

$$\pi_S^{\text{ct}} = \mathbf{j}_U^{\text{c}} \cdot \nabla \frac{1}{T}$$

- $\pi_S^{\text{d}}$ : diffusione

$$\pi_S^{\text{d}} = - \sum_{a=1}^s \mathbf{j}_{N^a}^{\text{c}} \cdot \nabla \frac{\mu^a}{T}$$

- $\pi_S^{\text{f}}$ : frizione

$$\pi_S^{\text{f}} = \frac{1}{T} T_{ij}^{\text{d}} G_{ij} = \frac{1}{T} T_{ij}^{\text{d}} \frac{\partial_i v_j + \partial_j v_i}{2}$$

- $\pi_S^{\text{j}}$ : calore per effetto Joule

$$\pi_S^{\text{j}} = -\frac{1}{T} \mathbf{j}_Q^{\text{c,d}} \cdot \nabla \phi_e = \frac{1}{T} \mathbf{j}_Q^{\text{c,d}} \cdot \mathbf{E}$$

# Entropia

## Produzione di entropia

$$\pi_S = \pi_S^{\text{ct}} + \pi_S^{\text{d}} + \pi_S^{\text{f}} + \pi_S^{\text{j}} + \pi_S^{\text{chim}}$$

Se confrontiamo ciascuno di questi termini con l'espressione valida nel caso discreto

$$\frac{dS_c \left( X_k^{(1)}(t) \middle| X_k \right)}{dt} = J_k(t) f_k(t)$$

vediamo che

- Le forze generalizzate  $f_k = P_k^{(1)} - P_k^{(2)}$  diventano nel caso continuo **gradienti di parametri intensivi**
- Solo i **flussi conduttivi dissipativi** comportano produzione di entropia

# Stati della materia

La caratterizzazione della **parte reversibile del tensore di stress** definisce lo **stato della materia**

Un **fluido** non può dar luogo a forze di shear (forze di taglio). Ciò corrisponde al fatto che la parte reversibile del tensore di stress sia diagonale:

$$T_{ij}^r = -\delta_{ij} P$$

dove  $P$  è la pressione

**Liquidi** quali acqua e olio sono poi in buona approssimazione incompressibili:

$$\rho_M(\mathbf{x}, t) = \text{cost.}$$

Inserendo questo requisito nell'equazione di continuità per la massa,  $\partial_t \rho_M(\mathbf{x}, t) = -\nabla \cdot [\rho_M(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)]$ , si ottiene che per liquidi incompressibili deve anche valere

$$\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = 0$$

# Stati della materia

A differenza dei fluidi, i **solidi** sono in grado di generare forze di shear

Ciò può essere caratterizzato introducendo un tensore adimensionale, **tensore di strain**  $S_{ij}$  (delle deformazioni), che descrive come si modificano le distanze infinitesime tra due punti in seguito ad una deformazione rispetto alle posizioni per il sistema rilassato (in assenza di forze)

Nell'ambito della **teoria elastica** (legge di Hooke), la parte reversibile del tensore di stress è allora proporzionale al tensore di strain:

$$T_{ij}^r = \frac{E}{1 + \nu} \left[ S_{ij} + \frac{\nu}{1 - 2\nu} \delta_{ij} S_{kk} \right]$$

dove  $E$  è la costante di elasticità (o modulo di Young) e  $\nu$  è chiamato coefficiente di Poisson

## Leggi del trasporto

In modo del tutto analogo al caso discreto, la **parte irreversibile dei flussi locali conduttivi** definisce invece le proprietà di trasporto della materia

$$\frac{dS_c \left( X_k^{(1)}(t) \middle| X_k \right)}{dt} = J_k(t) f_k(t)$$

$$J_k(t) \simeq \Lambda_k f_k(t)$$

Ciò è nuovamente ottenuto attraverso la teoria di Onsager, che lega il flusso dissipativo alla forza generalizzata che lo genera, attraverso un **coefficiente di trasporto**

# Leggi del trasporto

- $\pi_s^f$ : frizione

$$\pi_s^f = \frac{1}{T} T_{ij}^d G_{ij} = \frac{1}{T} T_{ij}^d \frac{\partial_i v_j + \partial_j v_i}{2}$$

$$T_{ij}^d = \eta_b \delta_{ij} G_{kk} + \eta_s \left[ G_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} G_{kk} \right]$$

(fluidi Newtoniani)

dove  $\eta_b$  è la viscosità di bulk e  $\eta_s$  la viscosità di shear

Fluidi incomprimibili,  $G_{kk} = 0$ , sono caratterizzati solamente dalla viscosità di shear

- L'equazione di continuità del momento lineare per fluidi Newtoniani incomprimibili è chiamata **equazione di Navier-Stokes** e caratterizza l'**idrodinamica**
- L'equazione di continuità del momento lineare per fluidi Newtoniani comprimibili caratterizza invece l'**aerodinamica**

# Leggi del trasporto

- $\pi_s^{\text{ct}}$ : conduzione termica

$$\pi_s^{\text{ct}} = \mathbf{j}_u^{\text{c}} \cdot \nabla \frac{1}{T}$$

$$\mathbf{j}_u^{\text{c}} = \lambda' \nabla \frac{1}{T} = -\lambda \nabla T$$

(legge di Fourier)

dove  $\lambda$  è la costante di conduzione del calore  
(conducibilità termica)

- Inserendo questa relazione costitutiva nell'equazione di continuità dell'energia interna si ottiene l'equazione del calore

# Leggi del trasporto

- $\pi_s^d$ : diffusione

$$\pi_s^d = - \sum_{a=1}^s \mathbf{j}_{Na}^c \cdot \nabla \frac{\mu^a}{T}$$

$$\mathbf{j}_{Na}^c = -\lambda' \nabla \frac{\mu^a}{T} = -\frac{\lambda'}{T} \nabla \mu^a = -\frac{\lambda'}{T} \frac{\partial \mu^a}{\partial \rho_{Na}} \nabla \rho_{Na} = -D \nabla \rho_{Na}$$

(legge di Fick)

dove  $D$  è il coefficiente di diffusione

- Inserendo questa relazione costitutiva nell'equazione di continuità del numero di particelle della specie chimica “a” si ottiene l'equazione di diffusione

## Leggi del trasporto

- $\pi_s^j$ : calore per effetto Joule

$$\pi_s^j = -\frac{1}{T} \mathbf{j}_Q^{c,d} \cdot \nabla \phi_e = \frac{1}{T} \mathbf{j}_Q^{c,d} \cdot \mathbf{E}$$

$$\mathbf{j}_Q^{c,d} = -\sigma \nabla \phi_e = \sigma \mathbf{E}$$

(legge di Ohm)

dove  $\sigma$  è la conduttività elettrica

## Leggi del trasporto

Ci sono poi forze generalizzate che producono flussi associati a variabili estensive non coniugate come nel caso degli **effetti termo-elettrici**

- **Effetto Seebeck**: produzione di una forza elettro-motrice in una termo-coppia in condizioni di corrente elettrica nulla
- **Effetto Peltier**: produzione di un flusso termico dalla corrente elettrica che attraversa la giunzione di due conduttori differenti posti alla stessa temperatura

# Violazione del bilancio dettagliato

La presenza di flussi netti all'interno di un sistema viola le condizioni di bilancio dettagliato

$$\Pi \left( X_k^{(1)'} \middle| X_k^{(1)} \right) p \left( X_k^{(1)} \right) \neq \Pi \left( X_k^{(1)} \middle| X_k^{(1)'} \right) p \left( X_k^{(1)'} \right)$$

Al momento siamo lontani dall'avere una teoria sistematica per un sistema fuori bilancio dettagliato; in particolare una domanda centrale resta senza risposta:

Esiste il modo di introdurre il concetto di entropia?

Nel seguito presentiamo alcuni recenti risultati che testimoniano i primi passi in questo mondo dei sistemi “molto lontani dall'equilibrio” che inizia ad essere esplorato

Si tratta di risultati ottenuti negli ultimi 10-20 anni, spesso ancora in discussione. Tema ricorrente di questi studi riguarda le proprietà del sistema rispetto alla reversibilità temporale

## Risposta negativa

Nell'ambito di validità della teoria di Onsager, tutte le conduttività generalizzate che abbiamo descritto

- $\eta_b$  viscosità di bulk
- $\eta_s$  viscosità di shear
- $\lambda$  conducibilità termica
- $D$  coefficiente di diffusione
- $\sigma$  conduttività elettrica

sono positive

Questo significa che, al crescere della forza generalizzata, aumenta il flusso da essa generato

$$\Lambda_k = \left. \frac{\partial J_k}{\partial f_k} \right|_{f_k=0} > 0,$$

consistentemente con un tasso positivo di produzione di entropia

## Risposta negativa

Recentemente è stato dimostrato che in condizioni stazionarie di non-equilibrio nelle quali viene violato il bilancio dettagliato, la **risposta di un sistema non è determinata solamente dall'aumento di entropia**

Anche fattori legati a quantità **reversibili** nel tempo determinano il tipo di risposta del sistema, andando a modificare le espressioni di Green-Kubo

In alcuni modelli si è dimostrato che questi fattori possono essere così forti da determinare

- **conduttività differenziali negative**: all'aumento di una forza in un dato verso corrisponde una diminuzione di un flusso in quello stesso verso
- **conduttività assolute negative**: una forza in un dato verso genera un flusso nel verso opposto

## Risposta negativa

Sistemi fuori equilibrio nei quali sono presenti flussi che violano il bilancio dettagliato sono dunque caratterizzati da una **maggior complessità** di comportamenti

È necessario valutare nel dettaglio sia aspetti dissipativi (legati alla produzione di entropia) che aspetti reversibili per poter capire quale possa essere la risposta del sistema a perturbazioni esterne

## Teoremi di fluttuazione e del lavoro

*The truth of the second law is ... a statistical, not a mathematical, truth, for it depends on the fact that the bodies we deal with consist of millions of molecules... Hence the second law of thermodynamics is continually being violated, and that to a considerable extent, in any sufficiently small group of molecules belonging to a real body*

(J.C. Maxwell, 1878)

I teoremi di fluttuazione quantificano la probabilità di quelle traiettorie di non-equilibrio che, prese individualmente, **violano disuguaglianze termodinamiche**

Per sistemi macroscopici, queste traiettorie sono irrilevanti e non osservabili; tuttavia per **piccoli sistemi**, a scale energetiche dell'ordine di alcuni  $k_B T \simeq 4 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 4 \cdot 10^{-21} \text{ pN nm}$  queste traiettorie rare possono divenire importanti

Solo di recente l'osservazione sperimentale quantitativa di queste traiettorie è divenuta possibile

## Teoremi di fluttuazione e del lavoro

Se consideriamo diverse ripetizioni di uno stesso esperimento realizzato a velocità finita, **il lavoro diviene una variabile aleatoria**, fluttuante tra una realizzazione e l'altra

Rispetto ad altre quantità quali l'energia interna, il calore trasferito o l'entropia, la quantità di lavoro fornita ad un sistema è direttamente misurabile

Che cosa si può imparare da misure di fluttuazione del lavoro?

# Teorema di fluttuazione di Crooks

- Si consideri un sistema aperto inizialmente in equilibrio termodinamico con un reservoir termico caratterizzato dalla temperatura  $T$
- Chiamiamo  $(\mathbf{x}, \mathbf{p})$  la collezione di tutte le coordinate microscopiche (posizioni e momenti) delle  $N$  particelle che costituiscono il sistema
- Durante l'esperimento, la dinamica microscopica (reversibile) di queste particelle viene via via modificata sia dal lavoro fatto sul sistema che dall'azione di forze non conservative; un parametro  $\alpha(t)$  tiene conto di queste modifiche
- Un qualsiasi osservabile termodinamico estensivo  $X$  può allora essere pensato come una variabile dinamica dipendente dalle coordinate microscopiche e dal parametro  $\alpha$ ,  
$$X = X(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \alpha(t))$$
- All'osservabile  $X$  si può associare l'osservabile  $X^*$  associato alle **traiettorie inverse**; esso è ottenuto da  $X$  invertendo il segno dei momenti:  $X^*(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \alpha(t)) = X(\mathbf{x}, -\mathbf{p}, \alpha(t))$

# Teorema di fluttuazione di Crooks

Il teorema di fluttuazione di Crooks dice allora

$$\left\langle e^{\int_0^t dt' X(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \alpha(t)) - \frac{W^{\text{diss}}}{k_B T}} \right\rangle_{\alpha(0)} = \left\langle e^{\int_0^t dt' X^*(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \alpha(t))} \right\rangle_{\alpha(t)}$$

dove  $W^{\text{diss}}$  è il lavoro dissipato nel processo:

$$W^{\text{diss}} = W - [F(\alpha(t)) - F(\alpha(0))]$$

con  $W$  il lavoro fornito al sistema e  $F$  l'energia libera di Helmholtz

Esistono una serie di conseguenze e altri teoremi che possono essere dedotti dal teorema di Crooks. Prendendo ad esempio  $X(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \alpha(t)) = 0$  otteniamo

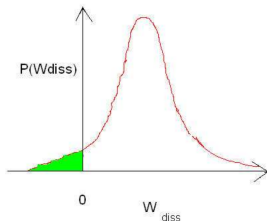
$$\left\langle e^{-\frac{W^{\text{diss}}}{k_B T}} \right\rangle_{\alpha(0)} = 1$$

(uguaglianza di Jarzinsky)

# Uguaglianza di Jarzynski

Nell'uguaglianza di Jarzynski, sono **determinanti le traiettorie che violano la seconda legge della termodinamica**, cioè quelle per cui il lavoro dissipato è negativo. Ciò è evidente nell'espressione

$$\left\langle e^{-\frac{W^{\text{diss}}}{k_B T}} \right\rangle_{\alpha(0)} = 1$$



Dalla disuguaglianza di Jensen,  $\ln \langle X \rangle \geq \langle \ln X \rangle$ , otteniamo anche la seconda legge

$$\langle W^{\text{diss}} \rangle \geq 0$$

## Uguaglianza di Jarzynski

Ricordando  $W^{\text{diss}} = W - [F(\alpha(t)) - F(\alpha(0))]$ , possiamo riscrivere l'uguaglianza di Jarzynski nella forma

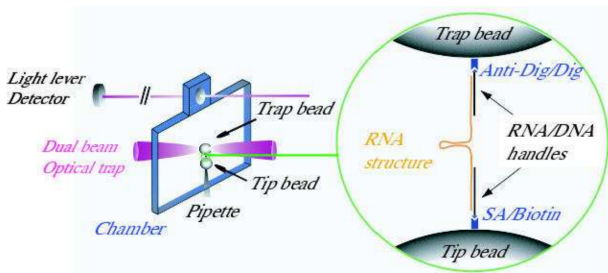
$$\left\langle e^{-\frac{W}{k_B T}} \right\rangle_{\alpha(0)} = e^{\frac{-[F(\alpha(t)) - F(\alpha(0))]}{k_B T}}$$

La cosa rimarchevole in questa uguaglianza é il fatto che, nonostante si assuma che solo inizialmente il processo sia in condizioni di equilibrio termodinamico, nel lato destro compaia l'energia libera di equilibrio dello stato finale



La misura sperimentale della distribuzione di  $W$  in un processo di non-equilibrio permette di calcolare la differenza di energia libera tra stato finale e stato iniziale del sistema

# Optical tweezer



Il recente sviluppo di apparati e tecniche sperimentali come ad esempio l'**optical tweezer** hanno aperto la possibilità di realizzare **esperimenti di singola molecola**

In questo modo è ad esempio possibile determinare la differenza di energia libera tra la conformazione ripiegata o denaturata dell'RNA, ottenendo informazioni chiave sulla struttura e il funzionamento biologico del polimero

# Materia attiva

Particelle attive sono in grado di generare movimento in mezzi dissipativi. Si pensi ad esempio a **batteri, pesci, uccelli**, ma anche a sistemi artificiali come **robottini o particelle “Janus”**

Ciò è possibile grazie al fatto che le particelle sono dotate al loro interno di **“serbatoi di energia libera”** che possono sfruttare per produrre movimento

Devono inoltre avere delle **anisotropie** (almeno interne) in modo da poter dirigere il movimento lungo direzioni specifiche

# Materia attiva

Da un punto di vista fisico

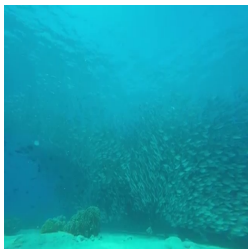
- **Sistemi fuori equilibrio:**
  - Variabili intensive quali temperatura, pressione, potenziale chimico all'interno delle particelle attive sono diverse che all'esterno
  - Sono presenti flussi (violazione del bilancio dettagliato)
- **Sistemi non-hamiltoniani:** vengono perse le leggi di conservazione di
  - Energia
  - Momento lineare
  - Momento angolare
- **Interazioni a lungo raggio:**
  - Le interazioni tra particelle non sono necessarie per generare il moto, ma piuttosto per orientare la velocità attiva
  - Esempi: "chemotaxis", scambi visivi, percezione idrodinamica, . . .

# Swarming

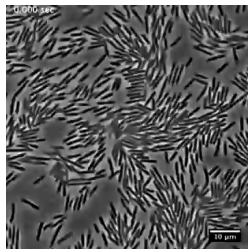
Un fenomeno molto interessante è la capacità di generare moto ordinato, con comportamento complesso



Stormo d'uccelli

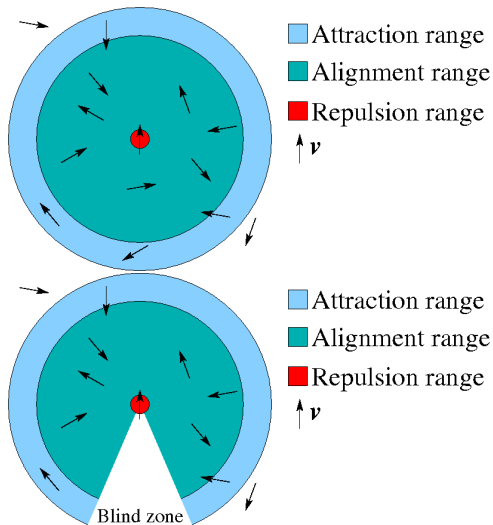


Banco di pesci



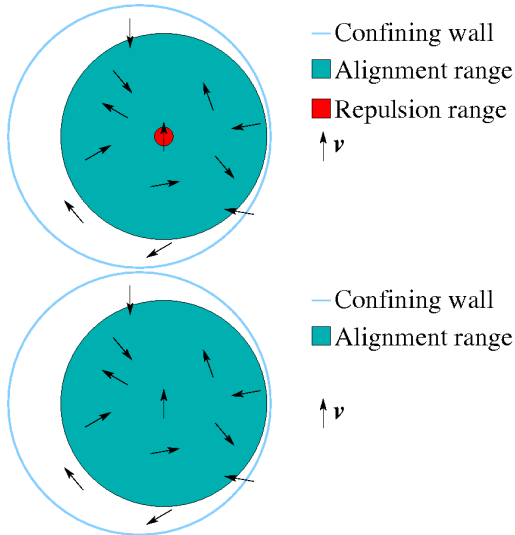
Sciame di batteri

# Modellizzazione di materia attiva



- Interazioni di tipo metrico
- Interazioni di tipo topologico

## Un esempio: il modello di Vicsek

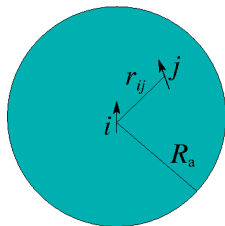


- Interazioni di tipo metrico

# Un esempio: il modello di Vicsek

- Versione di tempo-continuo del modello di Vicsek 2d  
( $i = 1, 2, \dots, N$ )
- Particelle browniani attive (inerziali)
- Parete di confinamento

$$\begin{cases} \dot{x}_i(t) &= v_0 \cos \theta_i \\ \dot{y}_i(t) &= v_0 \sin \theta_i \\ \dot{\theta}_i(t) &= \omega_i + F_{c,i}(x_i, y_i, \theta_i) / (m v_0) \\ \dot{\omega}_i(t) &= -J \sum_{j=1}^N (\sin \theta_i - \sin \theta_j) \Theta(R_a - r_{ij}) - \gamma \omega_i + \sigma \xi_i \end{cases}$$

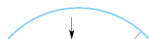


■ Alignment range

$$\uparrow \mathbf{v}_i = v_0 (\cos \theta_i, \sin \theta_i)^t$$

$\gamma$ : frizione

$$\mathbb{E}[\xi_i(t)] = 0, \quad \mathbb{E}[\xi_i(t) \xi_j(t')] = \delta_{ij} \delta(t - t')$$

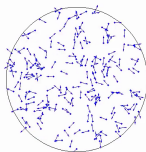


— Confining wall

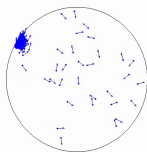
# Una varietà di comportamenti

High  $\sigma$

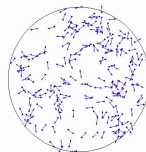
Low  $\sigma$



Disordered



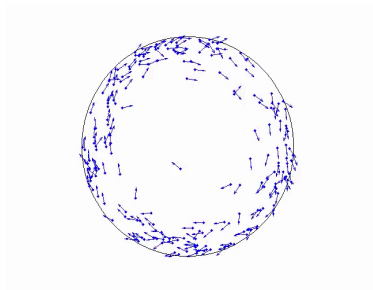
Swarming



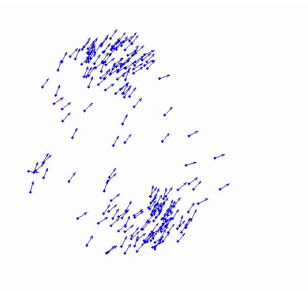
Swarm formation

# Una varietà di comportamenti

Non-fixed confinement



Non-localized swarm



Traveling swarm

## Equazione di stato per la pressione?

La possibilità di ottenere o meno un'equazione per la pressione esercitata da particelle attive è una questione largamente dibattuta in questi giorni

Situazioni di particolare simmetria sembrano suggerire l'esistenza di risultati generali, nei quali la pressione misurata nel “bulk” del sistema corrisponde a quella esercitata alle pareti

Tuttavia, nella maggioranza dei casi dettagli specifici dell'interazione particelle-parete sembrano essere determinanti imponendo una separazione tra i concetti di pressione di “bulk” e pressione alle pareti

## Equazione di stato per la pressione?

Una possibile metodologia teorica per cercare di ottenere un'equazione per la pressione **anche al di fuori della dinamica hamiltoniana** è costituita dal cosiddetto “**backward propagator of the dynamics  $\mathbb{L}$** ”

La peculiarità dell'operatore  $\mathbb{L}$  è che per **qualsiasi osservabile dinamico  $X$**  vale

$$\frac{d}{dt}\mathbb{E}[X(t)] = \mathbb{E}[\mathbb{L} X(t)]$$

In **condizioni stazionarie**

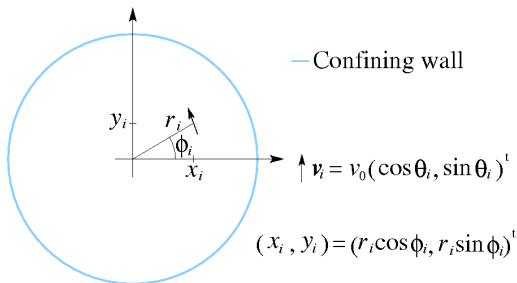
$$\mathbb{E}[\mathbb{L} X(t)] = 0$$

# Equazione di stato per la pressione?

Tornando al modello precedente

$$\begin{cases} \dot{x}_i(t) &= v_0 \cos \theta_i \\ \dot{y}_i(t) &= v_0 \sin \theta_i \\ \dot{\theta}_i(t) &= \omega_i + F_{c,i}(x_i, y_i, \theta_i)/(m v_0) \\ \dot{\omega}_i(t) &= -J \sum_{j=1}^N (\sin \theta_i - \sin \theta_j) \Theta(R_a - r_{ij}) - \gamma \omega_i + \sigma \xi_i \end{cases}$$

Passando in coordinate polari



$$\begin{cases} \dot{r}_i(t) &= v_0 \cos(\theta_i - \phi_i) \\ \dot{\phi}_i(t) &= v_0 \sin(\theta_i - \phi_i)/r_i \\ \dot{\theta}_i(t) &= \omega_i + F_{c,i}(r_i, \phi_i, \theta_i)/(m v_0) \end{cases}$$

## Equazione di stato per la pressione?

Scegliendo opportunamente gli osservabili dinamici  $X$ , si ottiene

$$P_r = \alpha_r \frac{N}{V} \frac{mv_0^2}{2}$$

(pressione perpendicolare alla superficie di confinamento)

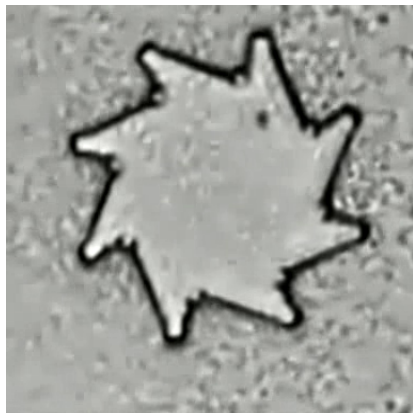
$$P_\phi = \alpha_\phi \frac{N}{V} \frac{mv_0^2}{2}$$

(pressione tangenziale alla superficie di confinamento)

dove  $\alpha_r$  e  $\alpha_\phi$  sono dei coefficienti di restituzione che dipendono dai dettagli delle interazioni tra particelle e parete

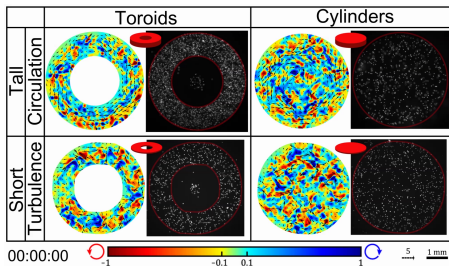
## È possibile ottenere lavoro utile?

- Di Leonardo *et al.*, PNAS 2010: In un ambiente asimmetrico batteri possono mettere in movimento un “ratchet”



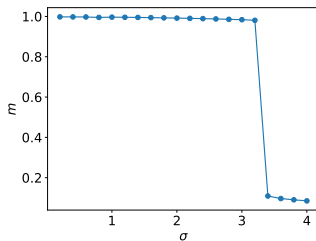
# È possibile ottenere lavoro utile?

- Wu *et al.*, Science 2017: Il confinamento può indurre una transizione da flusso turbolento a flusso coerente in fluidi attivi

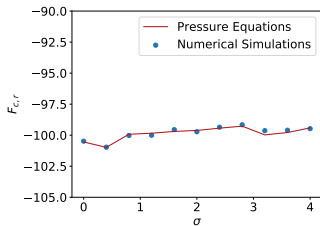


# Bordo liscio

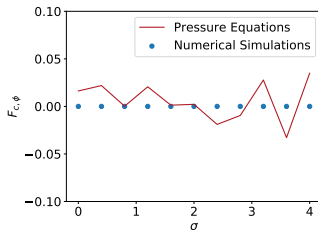
## Velocity Alignment



## Radial Force

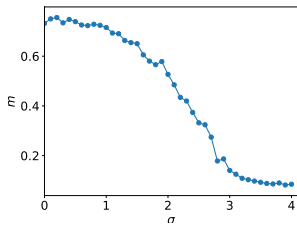


## Tangential Force

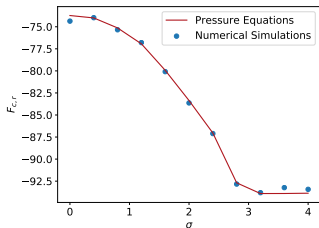


# Bordo rugoso

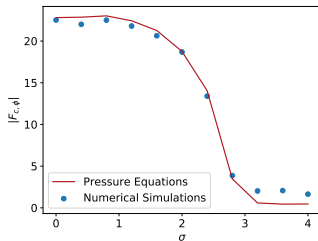
## Velocity Alignment



## Radial Force

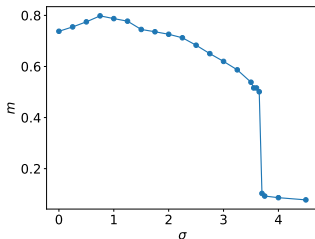


## Tangential Force

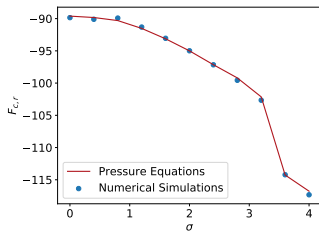


# Bordo rugoso con bias (ratchet)

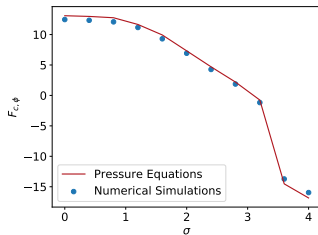
## Velocity Alignment



## Radial Force



## Tangential Force



## È possibile ottenere lavoro utile?

Con la parete rugosa, nei casi di **rottura della simmetria**, si ottiene un moto coerente dal quale, in linea di principio, è possibile estrarre lavoro utile

# Bibliografia

- Meccanica statistica di non-equilibrio – sistemi discreti:

- *P. Attard,*  
*Non-equilibrium Thermodynamics and Statistical Mechanics:*  
*Foundations and Applications*  
*(2012, Oxford University Press)*

Una moderna, suggestiva visione della meccanica statistica di non equilibrio, con una visione contro-corrente della definizione di entropia. Particolarmente leggibile la parte sui sistemi discreti, poi il discorso si fa più complicato

- Sistemi continui:

- *P. Hertel,*  
*Continuum Physics*  
*(2012, Springer)*

Un libro particolarmente agile e stimolante per capire l'universalità dei comportamenti di trasporto (all'interno della validità del bilancio dettagliato)

# Bibliografia

- Risposta negativa:
  - *U. Basu and C. Maes,*  
*Nonequilibrium Response and Frenesy*  
*Journal of Physics: Conference Series* **638** 012001 (2015)  
Recente review sullo stato dell'arte della teoria della risposta per sistemi fortemente fuori equilibrio
- Teoremi di fluttuazione e uguaglianza di Jarzynski:
  - *J. Kurchan,*  
*Non-equilibrium work relations*  
*J. Stat. Mech.* P07005 (2007)  
Review sui teoremi di fluttuazione e sulla disuguaglianza di Jarzynski – Parte teorica
  - *F. Ritort,*  
*Work fluctuations, transient violations of the second law and free-energy recovery methods: Perspectives in Theory and Experiments*  
*Poincar Seminar* **2** 195 (2003)  
Review sui teoremi di fluttuazione e sulla disuguaglianza di Jarzynski – Parte sperimentale

# Bibliografia

- Materia attiva:

- *G. Popkin,*  
*The Physics of Life*  
*Nature* **529** 16 (2016)

Breve review divulgativa sulla materia attiva

- *A.P. Solon et al.,*  
*Pressure is not a state function for generic active fluids*  
*Nature Physics* **11** 673 (2015)

Articolo che ha suscitato una serie di discussioni sulla (im)possibilità di ottenere un'equazione di stato per la pressione per fluidi attivi

- *D. Barotolo,*  
*Active-Matter Thermodynamics Under Pressure*  
*Physics* **10** 78 (2017)

Recente punto di vista sulla questione dell'equazione di stato per la pressione per materia attivi

