

# Nuova versione del Capitolo 9

## Dinamica

L. P.

24 Maggio 2009

*Le teorie servono a sedurre gli esteti, ad irritare i conformisti, e a far ridere tutti gli altri.*

AMÉLIE NOTHOMB

### 1 Moto Browniano

Il moto browniano costituisce il paradigma dei fenomeni dinamici in meccanica statistica classica. J. Perrin, nel suo classico libro *Gli atomi*, lo descrive nel modo seguente [Perr13]:

Basta esaminare al microscopio delle piccole particelle poste nell'acqua per vedere che ciascuna di esse, invece di cadere regolarmente, è animata da un moto vivace e *perfettamente disordinato*. Essa va e viene girando su sé stessa, sale, scende, risale, senza tendere in nessun modo verso la quiete [...] Evidentemente, il fenomeno non è specifico all'acqua, ma si ritrova in tutti i fluidi, ed è tanto più attivo quanto meno viscosi sono questi fluidi. Così esso è appena percettibile nella glicerina, e al contrario estremamente vivace nei gas [...] In un fluido dato, la grossezza dei grani ha grande importanza, e l'agitazione è tanto più vivace quanto più piccoli sono i grani. Questa proprietà fu segnalata da Brown, fin dal primo istante della sua scoperta. Quanto alla natura dei grani, sembra avere poca influenza, ammesso che ne abbia. In uno stesso fluido, due grani si agitano in ugual misura se hanno la stessa taglia, quale che sia la loro natura e quale che sia la loro densità.

Sebbene il collegamento fra il moto browniano e la teoria molecolare fosse stato intravisto in precedenza<sup>1</sup>, la prima spiegazione quantitativa del moto Browniano è dovuta ad Einstein [Eins56], in uno dei fondamentali lavori dell'anno 1905. Successivamente ripresa da Einstein stesso, da P. Langevin, L. S. Ornstein, e verificata sperimentalmente da J. Perrin stesso, da Th. Svedberg ed altri, ha costituito all'inizio del secolo una delle prove fondamentali della natura corpuscolare della materia. Consideriamo una particella molto più grande di una molecola, di massa  $M$ , immersa in un fluido all'equilibrio termico, ad una temperatura  $T$ . Se essa si muove con una velocità  $\mathbf{v}$ , a causa della resistenza del fluido subirà una forza  $\mathbf{F}_r = -\lambda\mathbf{v}$ , dove  $\lambda$  è un coefficiente che dipende dalla geometria della

<sup>1</sup>In particolare da O. Wiener nel 1863 e da G. Gouy nel 1888.

particella e dalla viscosità del fluido. Per una particella sferica di raggio  $R$ , immersa in un fluido di viscosità  $\eta$ , la legge di Stokes dà:

$$\lambda = 6\pi\eta R. \quad (9.1)$$

D'altra parte, a causa dell'agitazione termica incessante di cui sono animate le molecole del liquido, la particella sarà sottoposta ad una forza aleatoria  $\mathbf{f}(t)$ . Possiamo ragionevolmente supporre le seguenti proprietà di questa forza aleatoria:

**Isotropia:** la forza non ha direzioni privilegiate. (Supponiamo momentaneamente per semplicità di trascurare gli effetti di forze esterne, come la forza-peso).

**Scorrelazione:** la forza fluttua ad ogni istante, ed il suo valore ad un istante  $t$  è indipendente da quello ad un istante  $t'$ , non appena  $|t - t'|$  sia più grande di un tempo microscopico  $\tau_{\text{micr}}$ .

**Gaussianità:** la forza  $\mathbf{f}(t)$  è la risultante delle azioni indipendenti compiute da un gran numero di molecole ad ogni istante: per il teorema del limite centrale ci si può dunque aspettare che la sua distribuzione sia gaussiana.

Per la gaussianità la distribuzione della forza è determinata dalla sua media e dalla sua correlazione, che possono essere determinate dalle altre due proprietà. Otteniamo così

$$\langle f_i(t) \rangle = 0; \quad i = 1, 2, 3; \quad (9.2)$$

$$\langle f_i(t)f_j(t') \rangle = \Lambda\delta_{ij}\Delta(|t - t'|). \quad (9.3)$$

Nell'equazione (9.3),  $\Delta(|t - t'|)$  è una funzione che tende a zero rapidamente quando il suo argomento è più grande del brevissimo tempo  $\tau_{\text{micr}}$ , ed è arbitrariamente normalizzata in modo che  $\int_{-\infty}^{\infty} dt \Delta(t) = 1$ . Essa può quindi essere rappresentata da una delta di Dirac.

Applicando la legge di Newton alla nostra particella, otteniamo l'**equazione di Langevin**:

$$M \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\lambda\mathbf{v} + \mathbf{f}(t). \quad (9.4)$$

Questo è un esempio di **equazione differenziale stocastica**, cioè di un'equazione differenziale nella cui definizione appaiono delle quantità aleatorie: nel nostro caso la forza aleatoria  $\mathbf{f}(t)$ . Noi l'abbiamo derivata (e la tratteremo) in maniera euristica: è possibile tuttavia darne una definizione e un trattamento rigorosi, di cui siamo debitori a N. Wiener e a K. Itô. Un'introduzione accessibile alla teoria e alla letteratura sulle equazioni differenziali stocastiche è disponibile in [Gard83]. Per proseguire, è conveniente considerare momentaneamente il problema in una dimensione. Indicando con  $v$  e  $f$  le uniche componenti di  $\mathbf{v}$  e di  $\mathbf{f}$ , otteniamo

$$M \frac{dv}{dt} = -\lambda v + f(t). \quad (9.5)$$

Questa è un'equazione lineare in  $v(t)$ , in cui  $f(t)$  appare come termine noto. Essa può essere integrata formalmente, e si ottiene la soluzione

$$v(t) = \exp\left(-\frac{\lambda}{M}t\right) v_0 + \int_0^t dt' \exp\left(-\frac{\lambda}{M}(t-t')\right) \frac{f(t')}{M}. \quad (9.6)$$

In questa equazione,  $v_0$  è il valore di  $v(t)$  all'istante  $t = 0$ . Vediamo che  $v(t)$  è un funzionale lineare di  $f(t)$ . Poiché  $f(t)$  è gaussiano, e poiché funzioni lineari di variabili aleatorie

gaussiane sono gaussiane, anche  $v(t)$  è un processo aleatorio gaussiano. Prendendo il valor medio di ambo i membri dell'equazione (9.6) otteniamo (tenendo conto della (9.2))

$$\langle v(t) \rangle = \exp\left(-\frac{\lambda}{M} t\right) \langle v_0 \rangle. \quad (9.7)$$

Ma se la particella browniana è inizialmente all'equilibrio termodinamico, si deve avere  $\langle v_0 \rangle = 0$ , e quindi  $\langle v(t) \rangle = 0, \forall t$ . Valutiamo adesso  $\langle v^2(t) \rangle$ , prendendo il quadrato di ambo i membri della (9.6). Otteniamo

$$\begin{aligned} \langle v^2(t) \rangle &= \exp\left(-\frac{2\lambda}{M} t\right) \langle v_0^2 \rangle + 2 \int_0^t dt' \exp\left(-\frac{\lambda}{M}(t-t')\right) \langle v_0 f(t') \rangle \\ &\quad + \frac{1}{M^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'_1 \exp\left(-\frac{\lambda}{M} [(t-t') + (t-t'_1)]\right) \langle f(t') f(t'_1) \rangle \end{aligned} \quad (9.8)$$

Il secondo termine si annulla perché  $v_0$  e  $f(t)$  sono indipendenti, e ciascuno ha media nulla. Il terzo termine contribuisce solo per  $t' = t'_1$ , a causa della (9.3). Otteniamo così

$$\begin{aligned} \langle v^2(t) \rangle &= \exp\left(-\frac{2\lambda}{M} t\right) \langle v_0^2 \rangle \\ &\quad + \frac{\Lambda}{M^2} \int_0^t dt' \exp\left(-\frac{2\lambda}{M}(t-t')\right). \end{aligned} \quad (9.9)$$

Valutando l'integrale al secondo termine abbiamo finalmente

$$\langle v^2(t) \rangle = \langle v_0^2 \rangle e^{-(2\lambda/M)t} + \frac{\Lambda}{2M\lambda} \left(1 - e^{-(2\lambda/M)t}\right). \quad (9.10)$$

Vediamo che dopo un tempo breve (dell'ordine di  $M/2\lambda$ ), si ha  $\langle v^2(t) \rangle \rightarrow \Lambda/2M\lambda$ . L'idea centrale dell'articolo di Einstein del 1905 è che una particella browniana differisce dalle molecole del solvente *solo per le sue dimensioni*. Si può dunque applicare alla particella il teorema di equipartizione, che stipula che

$$\frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T. \quad (9.11)$$

Confrontando questa relazione con la (9.10) otteniamo che  $\lambda$  deve soddisfare

$$\Lambda = 2\lambda k_B T. \quad (9.12)$$

È da notare che se l'eq. (9.11) è soddisfatta inizialmente, allora la (9.10) implica che essa rimane identicamente soddisfatta per ogni successivo valore di  $t$ . L'equazione mette in relazione una quantità ( $\lambda$ ) collegata alla mobilità della particella browniana con una quantità ( $\Lambda$ ) che esprime le fluttuazioni della forza aleatoria. Il difetto di questa relazione è che  $\Lambda$  non è direttamente misurabile.

Tuttavia Einstein stesso ottenne una relazione fra  $\lambda$  e una quantità direttamente osservabile, collegata all'ampiezza delle escursioni della particella browniana. Seguendo Langevin, moltiplichiamo ambo i membri della (9.4) per  $x$  e definiamo

$$\Delta x(t) = x(t) - x(0); \quad (9.13)$$

$$z(t) = \frac{d\Delta x^2}{dt}. \quad (9.14)$$

Si ottiene

$$\frac{1}{2}M \frac{dz}{dt} - Mv^2 = -\frac{\lambda}{2}z + x f(t). \quad (9.15)$$

Prendiamo la media di questa relazione, e teniamo presente il teorema di equipartizione, e il fatto che  $f(t)$  è indipendente da  $x$  e ha media nulla. Otteniamo

$$\frac{1}{2}M \frac{d\langle z \rangle}{dt} + \frac{\lambda}{2} \langle z \rangle = k_B T. \quad (9.16)$$

Quindi

$$\langle z(t) \rangle = \frac{2k_B T}{\lambda} + C e^{-(\lambda/M)t}, \quad (9.17)$$

dove  $C$  è una costante dipendente dalle condizioni iniziali. Quindi, dopo un tempo  $\tau_T$  dell'ordine di  $M/\lambda$  gli spostamenti della particella browniana tenderanno a seguire una legge per cui  $\Delta x^2(t)$  cresce linearmente con  $t$ :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d\langle \Delta x^2 \rangle}{dt} = 2D = \frac{2k_B T}{\lambda}. \quad (9.18)$$

La costante  $D$  che appare in questa relazione è chiamata il **coefficiente di diffusione**. La relazione fra  $D$  e  $\lambda$  è nota come **relazione di Einstein**. Da quanto precede si vede che la relazione di Einstein permette di valutare  $k_B T$  se si seguono gli spostamenti di una particella browniana di raggio  $R$  noto. Questo è il risultato più sorprendente dell'articolo di Einstein del 1905. Notiamo in particolare che  $D$  viene ad essere indipendente dalla massa  $M$  della particella browniana, ma dipende solo dal suo raggio  $R$  (tramite la (9.1)) e dalla viscosità  $\eta$  del solvente (oltre che dalla temperatura), in accordo con le osservazioni qualitative richiamate da Perrin. Vedremo come la derivazione di Einstein permetta di capire la ragione profonda di questa relazione.

Per una particella del raggio di un micrometro, si ha  $D \simeq 2.6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , che corrisponde a uno spostamento di circa  $5.6 \text{ }\mu\text{m}$  in un minuto. D'altra parte, per delle particelle del tipo usato da Perrin (di densità circa pari a 1.2 volte quella dell'acqua, e di raggio dell'ordine di  $1 \text{ }\mu\text{m}$ ) il tempo  $\tau_T$  viene ad essere dell'ordine di  $2.6 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ .

Un'espressione equivalente del coefficiente di diffusione  $D$  può essere ottenuta considerando la funzione di correlazione della velocità. Moltiplicando ambo i membri dell'equazione (9.4) per  $v(0)$  e prendendo la media, otteniamo

$$M \frac{d}{dt} \langle v(t)v(0) \rangle = -\lambda \langle v(t)v(0) \rangle + \langle f(t)v(0) \rangle. \quad (9.19)$$

L'ultimo termine si annulla per  $t > 0$ . D'altra parte

$$\langle v^2(0) \rangle = \frac{k_B T}{M}, \quad (9.20)$$

per il teorema di equipartizione, il che ci fornisce la condizione iniziale. Otteniamo così

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \frac{k_B T}{M} e^{-(\lambda/M)t}. \quad (9.21)$$

Notiamo che, poiché siamo all'equilibrio, si deve avere

$$\langle v(t+t')v(t') \rangle = \langle v(t)v(0) \rangle, \quad (9.22)$$

per qualunque valore di  $t'$ . Questa proprietà è nota come **invarianza per traslazioni temporali**. Ponendo in particolare  $t' = -t$  otteniamo

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \langle v(0)v(-t) \rangle, \quad (9.23)$$

il che ci permette di estendere l'espressione della funzione di correlazione anche a tempi negativi. Otteniamo così

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \frac{k_B T}{M} e^{-(\lambda/M)|t|}, \quad \forall t. \quad (9.24)$$

Consideriamo adesso la definizione del coefficiente di diffusione che segue dall'equazione (9.18):

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \frac{d \langle \Delta x^2 \rangle}{dt}.$$

Poiché  $\Delta x = \int_0^t dt' v(t')$  possiamo scrivere la relazione

$$\langle \Delta x^2(t) \rangle = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle v(t_1)v(t_2) \rangle. \quad (9.25)$$

Prendendo la derivata di questa espressione rispetto a  $t$  otteniamo

$$\frac{d}{dt} \langle \Delta x^2(t) \rangle = 2 \int_0^t dt_1 \langle v(t)v(t_1) \rangle,$$

e quindi

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \frac{d \langle \Delta x^2 \rangle}{dt} = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t dt_1 \langle v(t)v(t_1) \rangle.$$

Sfruttando l'invarianza per traslazioni temporali, si può riscrivere questa relazione nella forma

$$D = \int_0^\infty dt \langle v(t)v(0) \rangle. \quad (9.26)$$

Questa espressione, che collega un coefficiente cinetico ( $D$ ) a una funzione di correlazione dinamica (nel nostro caso di  $v$ ) è un primo esempio di una classe di relazioni note come **formule di Green-Kubo**.

È facile descrivere adesso il moto della particella browniana in  $d$  dimensioni. È utile definire il coefficiente di diffusione  $D$  come segue:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2d} \frac{d \langle \Delta r^2 \rangle}{dt} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2d} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^d \langle \Delta r_i^2 \rangle, \quad (9.27)$$

dove  $\Delta \mathbf{r} = (\Delta r_i)$ , ( $i = 1, \dots, d$ ). Allora la relazione di Einstein fra  $D$  e  $\lambda$  rimane invariata, e così quella fra  $\Lambda$  e  $\lambda$ , tenendo conto della (9.3), e del teorema di equipartizione. Le  $d$  componenti dello spostamento sono indipendenti fra loro. La relazione (9.26) viene modificata come segue:

$$D = \frac{1}{d} \int_0^\infty dt \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle. \quad (9.28)$$

La dimostrazione di queste conclusioni costituisce un facile esercizio per il lettore.

## 2 Proprietà frattali delle traiettorie browniane

La figura 1 l'aspetto estremamente irregolare delle traiettorie percorse da una particella browniana. Descrivendo le traiettorie delle particelle browniane da lui osservate, Perrin fa notare che

Incidentalmente, una tale figura, ed anche la figura successiva, dove sono riportati, su una scala arbitraria, un numero di spostamenti ben più grande, non danno che un'idea alquanto sbiadita del prodigioso intricarsi della traiettoria reale. Se in effetti si rilevasse la posizione della particella su intervalli di tempo 100 volte più vicini, ogni segmento sarebbe sostituito da un contorno poligonale relativamente tanto complicato come l'intero disegno, e così via. Si vede come in casi del genere svanisca la nozione di tangente a una traiettoria.

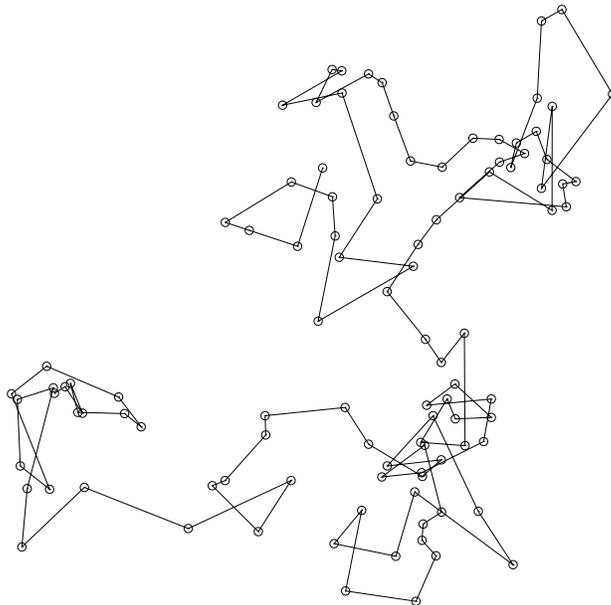


Figura 1: Una traiettoria di una particella browniana.

Il fatto che la traiettoria browniana diventi tanto più complicata quanto più fittamente vengono rilevate le posizioni della particella è illustrato in fig. 2. Nella figura riportiamo la posizione della particella su 256 intervalli di tempo successivi di durata pari a  $\tau$  (linea continua). Sulla stessa figura la linea tratteggiata riporta le posizioni misurate su 4096 intervalli di tempo di durata  $\tau/16$ . (linea tratteggiata). Si nota così il progressivo complicarsi della traiettoria. Evidentemente soltanto se riuscissimo ad osservare gli spostamenti della particella su tempi dell'ordine di  $\tau_r$ , il tempo di correlazione delle velocità, la traiettoria browniana comincerebbe ad apparire liscia. Fin tanto che l'intervallo  $\tau$  fra le osservazioni successive rimane molto più grande di  $\tau_r$ , la stima della velocità ottenuta dal rapporto  $\Delta r/\tau$  tenderà a crescere come  $\tau^{-1/2}$  al decrescere di  $\tau$ . Questo comportamento

paradossale fu notato già da Wiener e da Gouy, e costituì uno degli ostacoli brillantemente superati da Einstein per la comprensione del moto browniano.

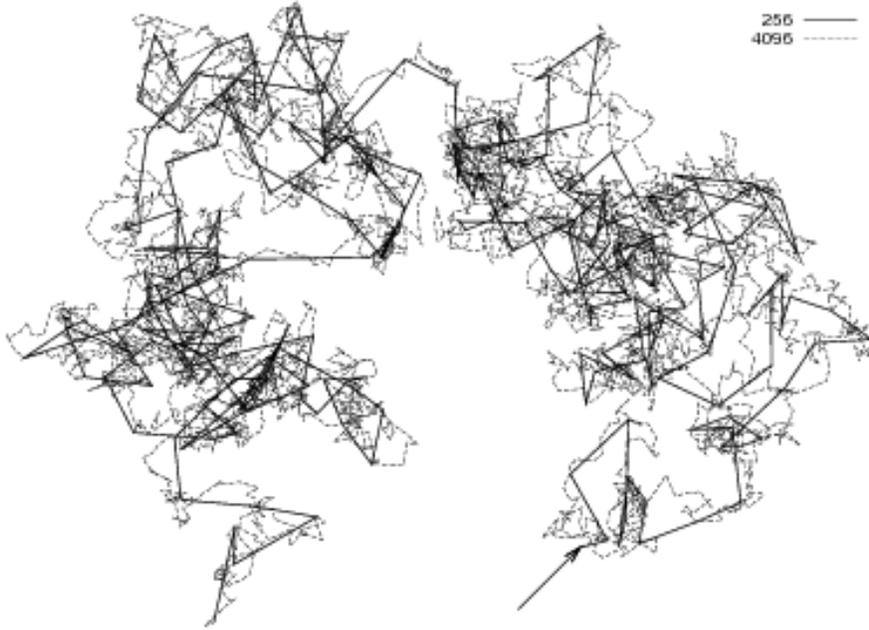


Figura 2: Traiettorie browniane descritte con finezza crescente. La posizione iniziale della particella è indicata dalla freccia. Linea continua: posizione ad intervalli di tempo  $\tau$ . Linea tratteggiata: posizione ad intervalli  $\tau/16$ .

La traiettoria browniana (almeno finché non viene rilevata su intervalli temporali dell'ordine di  $\tau_r$ ) è quindi un **frattale**, perché possiede la proprietà di invarianza di scala: un suo tratto, opportunamente dilatato, ha le stesse proprietà statistiche dell'intera traiettoria. Il concetto di frattale è stato introdotto da Mandelbrot [Mand75] per designare degli oggetti di aspetto estremamente irregolare, e che tuttavia possiedono la proprietà di invarianza di scala. Storicamente il primo esempio di oggetto frattale (considerato ben prima dell'introduzione del termine) è proprio la traiettoria browniana.

Supponiamo di voler misurare la lunghezza percorsa dalla particella browniana in un certo intervallo di tempo  $\mathcal{T}$ . Suddividiamo questo intervallo in sottointervalli di durata  $\tau = \mathcal{T}/n$ , e misuriamo lo spostamento  $\Delta \mathbf{r}_i$  della particella in ciascuno di questi intervalli. La lunghezza totale  $L_n$  del percorso misurato con questo grado di finezza sarà data da

$$L_n = \sum_{i=1}^n \sqrt{\Delta r_i^2}. \quad (9.29)$$

La lunghezza  $L_n$  è evidentemente una quantità aleatoria, ma possiamo facilmente valutarne il suo valore tipico: in effetti  $\sqrt{\Delta r_i^2}$  sarà dell'ordine di  $\sqrt{2dD\tau} \simeq \sqrt{2D\mathcal{T}}/n^{1/2}$ . Quindi

$$L_n \propto n \cdot n^{-1/2} = n^{1/2}. \quad (9.30)$$

Vediamo quindi che all'aumentare della finezza con cui descriviamo la traiettoria, la lunghezza del percorso aumenta! Questo è differente da quello che succede quando si ha a che fare con delle curve "lisce": in questo caso la lunghezza totale tende a un limite, per  $n \rightarrow \infty$ , che è la "lunghezza della curva".

Il modo con cui la lunghezza cresce al crescere della finezza viene descritto da un numero che può essere considerato come la **dimensione frattale** della traiettoria. Una nozione intuitiva della dimensione di un oggetto può essere ottenuta contando come varia il numero di oggetti di taglia  $\ell$  necessari a coprire l'oggetto in questione, al variare di  $\ell$ . Per esempio, se consideriamo una curva liscia e finita nel piano con cerchi di raggio  $\ell$ , il numero  $n_\ell$  di cerchi di raggio  $\ell$  necessario per coprirli varierà come  $L/\ell$ , e quindi crescerà come  $\ell^{-D_C}$ , dove  $D = 1$ . D'altra parte, se si vuole ricoprire una figura piana regolare (per esempio un poligono) con cerchi di raggio  $\ell$ , il numero di cerchi necessario varierà come  $\ell^{-D_C}$ , con  $D_C = 2$ . Possiamo quindi identificare  $D_C$  con la dimensione  $D = 1$  per la linea,  $D = 2$  per la superficie piana. Chiamiamo  $D_C$  la **dimensione di copertura** della figura in questione.

Supponiamo adesso di avere un disegno infinitamente dettagliato della traiettoria browniana e di domandarci quanti cerchi di raggio  $\ell$  siano necessario per ricoprirli. Poiché lo spostamento tipico su un intervallo di tempo  $\tau$  è proporzionale a  $\sqrt{\tau}$ , possiamo associare a ogni  $\ell$  un intervallo di tempo  $\tau \propto \ell^2$ , durante il quale lo spostamento sarà dell'ordine di  $\ell$ . Ma allora è chiaro che il numero di cerchi necessari per ricoprire la traiettoria varierà come  $\tau^{-1}$ , e quindi come  $\ell^{-D_C}$  con  $D_C = 2$ . Otteniamo così il risultato che *la dimensione di copertura della traiettoria browniana è pari a 2*. Questo risultato è indipendente dalla dimensione dello spazio in cui ha luogo il moto browniano, purché sia almeno uguale a 2. Quindi la traiettoria browniana è una linea di "dimensione frattale"<sup>2</sup> 2.

### 3 Equazione di Smoluchowski

Consideriamo adesso come evolve la densità di probabilità  $P(\mathbf{r}, t)$  che la particella browniana si trovi attorno al punto  $\mathbf{r}$  all'istante  $t$ . Per semplificare il ragionamento, limitiamoci di nuovo a considerare il moto in una dimensione, e indichiamo con  $x$  l'unica coordinata di  $\mathbf{r}$ .

Per la legge delle probabilità totali, la densità di probabilità  $P(x, t + \delta t)$  che la particella si trovi attorno a  $x$  all'istante  $t + \Delta t$  può essere espressa in funzione della probabilità che essa si trovasse nel punto  $x'$  all'istante  $t$ , per la probabilità condizionata che, trovandosi in  $x'$  all'istante  $t$ , abbia subito uno spostamento che l'abbia portata in  $x$  all'istante  $t + \Delta t$ :

$$P(x, t + \Delta t) = \int dx' P(x, t + \Delta t \mid x', t) P(x', t). \quad (9.31)$$

In un intervallo di tempo di durata  $\Delta t \gg \tau_r$  la particella browniana subisce uno spostamento  $\Delta x = x - x'$  di media nulla e di varianza pari a  $2D \Delta t$ . Indichiamo con  $\phi(\Delta x)$  la distribuzione dello spostamento. Se  $\Delta t$  è abbastanza piccolo, possiamo sviluppare  $P(x', t)$  a secondo membro in serie di Taylor di  $\Delta x$  attorno a  $x$  e cambiare variabile d'integrazione, ottenendo

$$P(x, t + \Delta t) = \int d\Delta x \phi(\Delta x) \left[ P(x, t) - \Delta x \left. \frac{\partial P}{\partial x'} \right|_x + \frac{1}{2} \Delta x^2 \left. \frac{\partial^2 P}{(\partial x')^2} \right|_x + \dots \right]. \quad (9.32)$$

<sup>2</sup>Esistono diverse maniere di generalizzare il concetto di dimensione agli oggetti frattali, di cui la dimensione di copertura è solo un esempio. Queste maniere non sono equivalenti, per cui è bene usare la nozione di "dimensione frattale" in senso informale, e specificare di volta in volta di quale particolare concetto di dimensione si tratti.

Il secondo termine fra parentesi quadre si annulla perché la media di  $\Delta x$  si annulla, e tenendo conto di quanto detto sopra otteniamo

$$P(x, t + \Delta t) = P(x, t) + D\Delta t \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + o(\Delta t). \quad (9.33)$$

Quindi, passando al limite per  $\Delta t \rightarrow 0$ , vediamo che la  $P(x, t)$  soddisfa l'**equazione di diffusione** (detta anche equazione di Fick)

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}. \quad (9.34)$$

È interessante considerare la soluzione particolare di questa equazione che soddisfa la condizione iniziale  $P(x, t=0) = \delta(x)$ , dove  $\delta(x)$  è una delta di Dirac. Evidentemente essa non è altro che la distribuzione dello spostamento  $\Delta x$  della particella lungo un intervallo di tempo di durata  $t$ . Per ottenere questa soluzione, trasformiamo ambo i membri della (9.34) secondo Fourier, ottenendo

$$\frac{\partial P_k}{\partial t} = -Dk^2 P_k. \quad (9.35)$$

Poiché  $P_k(t=0) = \int dx e^{ikx} \delta(x) = 1$ , otteniamo

$$P_k(t) = e^{-Dk^2 t}, \quad t > 0. \quad (9.36)$$

Antitrasformando secondo Fourier otteniamo finalmente

$$P(x, t) = (4\pi Dt)^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (9.37)$$

La distribuzione degli spostamenti è quindi gaussiana, come era da aspettarsi sulla base del teorema del limite centrale, dato che lo spostamento risulta dalla somma di un gran numero di spostamenti indipendenti.

Supponiamo adesso di avere una sospensione di un numero  $N$  molto grande di particelle browniane identiche, e indichiamo con  $\rho(x, t)$  la densità locale di particelle browniane. Se la sospensione è abbastanza diluita, così che le particelle browniane possano essere considerate indipendenti, la  $\rho(x, t)$  obbedirà alla stessa equazione (9.34). Quindi, se a un certo istante la densità  $\rho(x, t)$  non è uniforme, si produrrà un flusso di particelle proporzionale alla derivata di  $\rho$ . Questo flusso è chiamato **corrente di diffusione**, e ha per espressione

$$j_D = -D \frac{\partial \rho}{\partial x}. \quad (9.38)$$

Nel suo articolo del 1905, Einstein fece notare che la presenza di questa corrente era una conseguenza necessaria della teoria di van 't Hoff della termodinamica delle soluzioni diluite, dato che non c'era nessuna ragione, dal punto di vista della teoria molecolare del calore, di considerare una sospensione di particelle browniane come sostanzialmente differente da una soluzione diluita.

A questo punto è possibile ottenere direttamente la relazione di Einstein tra il coefficiente di resistenza  $\lambda$  e la costante di diffusione  $D$  supponendo che le particelle siano soggette a una forza  $F$  uniforme e diretta, per esempio, nella direzione degli  $x$  crescenti. In conseguenza di questa forza, le particelle saranno animate, in media, di una velocità  $v_{\text{lim}}$  pari a  $F/\lambda$ . Ci sarà quindi una corrente sistematica  $j_F$  pari a

$$j_F = \rho v_{\text{lim}} = \rho \frac{F}{\lambda}. \quad (9.39)$$

All'equilibrio, le due correnti debbono compensarsi in media, per cui  $\rho_{\text{eq}}$  deve soddisfare la relazione

$$\rho \frac{F}{\lambda} = -D \frac{\partial \rho}{\partial x}. \quad (9.40)$$

Questa equazione ammette come soluzione

$$\rho_{\text{eq}}(x) \propto \exp\left(\frac{Fx}{\lambda D}\right). \quad (9.41)$$

D'altra parte sappiamo che  $\rho_{\text{eq}}(x)$  è dato dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann, espressa in funzione del potenziale  $U(x)$  associato alla forza  $F$  da

$$\rho_{\text{eq}}(x) \propto \exp\left(-\frac{U(x)}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (9.42)$$

Poiché per una forza  $F$  uniforme si ha  $U(x) = -Fx + \text{const.}$ , dal confronto fra (9.41) e (9.42) otteniamo la relazione di Einstein nella forma

$$\lambda D = k_{\text{B}}T, \quad (9.43)$$

indipendentemente dalla forza  $F$ .

Cerchiamo adesso di derivare l'equazione soddisfatta dalla  $\rho(x, t)$  (o dalla distribuzione  $P(x, t)$  di particella singola) in presenza di un campo di forze  $F(x)$  non uniforme, che deriva da un potenziale  $U(x)$ , per cui  $F(x) = -U'(x)$ . Per farlo, generalizziamo in modo opportuno la derivazione dell'equazione di diffusione, partendo dall'equazione (9.31), che riscriviamo nella forma

$$P(x, t + \Delta t) = \int dx' \phi(\Delta x, x') P(x', t).$$

Notiamo che in questo caso la distribuzione  $\phi(\Delta x, x')$  dello spostamento  $\Delta x = x - x'$  dipende anche dal punto di partenza  $x'$ , dato che il sistema non è uniforme. Questo rende complicato proseguire sulla stessa via, per cui si preferisce introdurre un artificio.

Introduciamo una funzione arbitraria  $f(x)$  e valutiamone la media rispetto alla distribuzione  $P(x, t + \Delta t)$ :

$$\langle f \rangle_{t+\Delta t} = \int dx f(x) P(x, t + \Delta t) = \int dx \int dx' f(x) \phi(\Delta x, x') P(x', t). \quad (9.44)$$

Per ogni valore di  $x'$ , sviluppiamo  $f(x)$  in serie di  $\Delta x$  attorno a  $x'$ , e cambiamo variabile d'integrazione, ponendo  $x = x' + \Delta x$ . Otteniamo così

$$\langle f \rangle_{t+\Delta t} = \int d\Delta x \int dx' \left( f(x') + \Delta x f'(x') + \frac{1}{2} \Delta x^2 f''(x') + \dots \right) \phi(\Delta x, x') P(x', t). \quad (9.45)$$

A questo punto possiamo valutare l'integrale su  $\Delta x$ , sfruttando le seguenti relazioni che discendono immediatamente dalle considerazioni fatte più sopra:

$$\langle \Delta x \rangle = \int d\Delta x \Delta x \phi(\Delta x, x') = \frac{F(x')}{\lambda} \Delta t; \quad (9.46)$$

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \int d\Delta x \Delta x^2 \phi(\Delta x, x') = 2D \Delta t. \quad (9.47)$$

Otteniamo così, cambiando il nome della variabile d'integrazione,

$$\langle f \rangle_{t+\Delta t} = \int dx \left( f(x) + \frac{F(x)}{\lambda} \Delta t f'(x) + D \Delta t f''(x) \right) P(x, t).$$

Integrando per parti otteniamo finalmente

$$\langle f \rangle_{t+\Delta t} = \int dx f(x) \left\{ P(x, t) + \Delta t \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( -\frac{F(x)}{\lambda} P(x, t) \right) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} (D P(x, t)) \right] \right\}.$$

Quindi

$$\frac{d}{dt} \langle f \rangle_t = \int dx f(x) \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( -\frac{F(x)}{\lambda} P(x, t) \right) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} (D P(x, t)) \right].$$

Poiché si ha ovviamente

$$\frac{d}{dt} \langle f \rangle_t = \int dx f(x) \frac{\partial P}{\partial t},$$

e la  $f(x)$  è arbitraria, otteniamo l'equazione soddisfatta dalla  $P(x, t)$ :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ -\frac{F(x)}{\lambda} P + \frac{\partial}{\partial x} (D P) \right]. \quad (9.48)$$

Questa equazione è nota come **equazione di Smoluchowski**. È facile vedere che la distribuzione di Maxwell-Boltzmann indipendente dal tempo ne è identicamente soluzione, se  $\lambda$  e  $D$  sono connesse dalla relazione di Einstein (9.43).

A questo punto è facile vedere che l'equazione corrispondente per il moto browniano in  $d$  dimensioni, soggetto alla forza  $\mathbf{F}$ , e sotto l'ipotesi che la forza fluttuante  $\mathbf{f}$  soddisfi le equazioni (9.2) e (9.3), dove  $\Lambda$  è espresso dall'equazione (9.12), ha per espressione

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{\lambda} \nabla \cdot [-\mathbf{F}(\mathbf{r}) P + k_B T \nabla P]. \quad (9.49)$$

## 4 Processi di diffusione ed equazione di Fokker-Planck

Le considerazioni del paragrafo precedente possono essere facilmente estese a dei sistemi più generali. Supponiamo di avere a che fare con un sistema fisico il cui comportamento è descritto da una funzione aleatoria del tempo  $\mathbf{X}(t)$ , dove  $\mathbf{X} = (X_1, \dots, X_n)$ , in cui sono soddisfatte le seguenti ipotesi:

1. Il processo è **markoviano**, cioè la probabilità condizionata

$$P(\mathbf{x}, t \mid \mathbf{x}_k, t_k; \mathbf{x}_{k-1}, t_{k-1}; \dots; \mathbf{x}_0, t_0),$$

che  $\mathbf{X}(t) = \mathbf{x}$ , dato che  $\mathbf{X}(t_k) = \mathbf{x}_k, \dots, \mathbf{X}(t_0) = \mathbf{x}_0$ , con  $t_0 < t_1 < \dots < t_k$ , dipende solo da  $(\mathbf{x}_k, t_k)$ .

2. L'incremento  $\Delta \mathbf{X}$  del processo durante l'intervallo di tempo  $[t, t + \Delta t]$  soddisfa le seguenti condizioni:

- (a) Il valore atteso di  $\Delta \mathbf{X} = \mathbf{X}(t + \Delta t) - \mathbf{X}(t)$  è proporzionale a  $\Delta t$ :

$$\langle \Delta \mathbf{X} \rangle = \mathbf{b}(\mathbf{x}) \Delta t + o(\Delta t), \quad (9.50)$$

dove  $\mathbf{x} = \mathbf{X}(t)$ , e dove  $\mathbf{b}(\mathbf{x}) = (b_1(\mathbf{x}), \dots, b_n(\mathbf{x}))$  è una collezione di  $n$  funzioni delle  $n$  variabili  $x_i$ , dipendenti eventualmente dal tempo  $t$ .

- (b) Il valore atteso dei prodotti  $\Delta X_i \Delta X_j$ , ( $i, j \in \{1, \dots, n\}$ ) è anch'esso proporzionale a  $\Delta t$ :

$$\langle \Delta X_i \Delta X_j \rangle = 2\Lambda_{ij}(\mathbf{x})\Delta t + o(\Delta t), \quad (9.51)$$

dove  $\Lambda_{ij}(\mathbf{x})$  è una matrice simmetrica e semidefinita positiva, che dipende da  $\mathbf{x}$  ed eventualmente dal tempo  $t$ .

Se queste condizioni sono soddisfatte, la funzione aleatoria  $\mathbf{X}(t)$  è detta un **processo di diffusione**. Applicando il metodo che abbiamo utilizzato per derivare l'equazione di Smoluchowski, possiamo vedere che la densità di probabilità  $P(\mathbf{x}, t)$  che  $\mathbf{X}(t) = \mathbf{x}$  soddisfa la seguente equazione:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ -b_i(\mathbf{x})P(\mathbf{x}, t) + \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} (\Lambda_{ij}(\mathbf{x})P(\mathbf{x}, t)) \right]. \quad (9.52)$$

Questa equazione è nota come **equazione di Fokker-Planck**, o anche come **equazione di Kolmogorov "in avanti"**.

Possiamo vedere immediatamente l'utilità dell'equazione di Fokker-Planck considerando il caso di una particella browniana in una dimensione, sottoposta a una forza applicata, supponendo di volerne discutere il moto con una risoluzione temporale comparabile al tempo di correlazione delle velocità  $\tau_r$ . Supponendo che il moto di svolga in una dimensione, sarà necessario tenere conto tanto della posizione  $x$  che della quantità di moto  $p$  della particella browniana. Applicando la discussione che abbiamo fatto, vediamo che

$$\langle \Delta x \rangle = \frac{p}{M}\Delta t + o(\Delta t); \quad (9.53)$$

$$\langle \Delta p \rangle = \left( F(x) - \frac{\lambda p}{M} \right) \Delta t + o(\Delta t); \quad (9.54)$$

$$\langle \Delta p^2 \rangle = 2\lambda \Delta t + o(\Delta t); \quad (9.55)$$

inoltre  $\langle \Delta x^2 \rangle$  e  $\langle \Delta x \Delta p \rangle$  si annullano all'ordine  $\Delta t$ . Otteniamo così un processo di diffusione, che soddisfa l'equazione di Fokker-Planck

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( -\frac{p}{M} P \right) + \frac{\partial}{\partial p} \left[ \left( -F(x) + \frac{\lambda p}{M} \right) P \right] + \lambda k_B T \frac{\partial^2 P}{\partial p^2}, \quad (9.56)$$

dove abbiamo sfruttato la relazione di Einstein. Questa equazione (che si può generalizzare quasi immediatamente a  $d$  dimensioni) è chiamata **equazione di Kramers-Klein**.

## 5 Funzioni di correlazione

Osserviamo che i risultati precedenti possono anche essere letti in una maniera diversa. Supponiamo di avere a che fare non con una singola particella browniana, ma con una distribuzione di particelle browniane *non interagenti*, distribuite nello spazio secondo una distribuzione  $\hat{\rho}(\mathbf{r}, t)$ . L'eq. (9.52) può essere riscritta

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}, \quad (9.57)$$

dove la corrente di particelle  $\mathbf{J}$  è data da

$$\mathbf{J} = -\frac{\nabla U}{\lambda} \hat{\rho} - D \nabla \hat{\rho}. \quad (9.58)$$

Il coefficiente di proporzionalità fra la densità di particelle  $\hat{\rho}$  e la densità di probabilità  $\rho$  è ovviamente il numero totale  $N$  di particelle. Torniamo a considerare il problema in assenza del potenziale esterno e scriviamo l'equazione di diffusione nello spazio di Fourier. Definendo

$$\tilde{\rho}(\mathbf{k}, t) = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\rho}(\mathbf{r}, t), \quad (9.59)$$

otteniamo

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}(\mathbf{k}, t) = -Dk^2 \tilde{\rho}(\mathbf{k}, t). \quad (9.60)$$

Un'eventuale perturbazione rispetto allo stato di equilibrio (uniforme) viene quindi cancellata in un tempo caratteristico  $\Omega(\mathbf{k})^{-1}$ , dove

$$\Omega(\mathbf{k}) = Dk^2. \quad (9.61)$$

Ovviamente, anche la distribuzione  $\hat{\rho}(\mathbf{r}, t)$  può essere considerata adesso come una quantità aleatoria: poiché ognuna delle particelle browniane è sottoposta ad una forza aleatoria indipendente, la corrispondente densità fluttuerà nel tempo. In questo caso l'equazione di Fokker-Planck sarà valida *in media*, per la stessa ragione per cui la frequenza di un risultato aleatorio è uguale, in media, alla sua probabilità. Un attimo di riflessione mostra però che, mentre l'equazione di continuità (9.57) deve essere valida istante per istante per la densità fluttuante  $\hat{\rho}$ , in modo da mantenere costante il numero totale di particelle, la relazione (9.58) fra la corrente  $\mathbf{J}$  e la densità  $\hat{\rho}$  è valida solo in media. In effetti questa relazione è un vincolo statistico fra  $\mathbf{J}$  e  $\hat{\rho}$ , che abbiamo ottenuto prendendo le medie degli spostamenti  $\mathbf{r}$ . Essa è quindi una **relazione costitutiva** fra densità e corrente, in cui compare il coefficiente fenomenologico  $\lambda$  legato alla viscosità.

Calcoliamo adesso la funzione di correlazione  $C(\mathbf{k}, t) = \langle \tilde{\rho}(\mathbf{k}, t) \tilde{\rho}(-\mathbf{k}, 0) \rangle$ :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \tilde{\rho}(\mathbf{k}, t) \tilde{\rho}(-\mathbf{k}, 0) \rangle = -Dk^2 \langle \tilde{\rho}(\mathbf{k}, t) \tilde{\rho}(-\mathbf{k}, 0) \rangle, \quad (9.62)$$

per  $t \geq 0$ . Quindi

$$C(\mathbf{k}, t) = \exp(-Dk^2 t) C(\mathbf{k}, 0), \quad t \geq 0. \quad (9.63)$$

Per estendere questo risultato a tempi negativi, supponiamo che il sistema si trovi all'equilibrio, e che quindi  $\langle \tilde{\rho}(\mathbf{k}, t) \tilde{\rho}(-\mathbf{k}, t_0) \rangle$  sia invariante rispetto alla scelta dell'origine dei tempi. Otteniamo così

$$\langle \tilde{\rho}(\mathbf{k}, -t) \tilde{\rho}(-\mathbf{k}, 0) \rangle = \langle \tilde{\rho}(\mathbf{k}, 0) \tilde{\rho}(-\mathbf{k}, t) \rangle. \quad (9.64)$$

Dall'eq. (9.63) si ha

$$C(\mathbf{k}, t) = \exp(-Dk^2 |t|) C(\mathbf{k}, 0), \quad (9.65)$$

e, trasformando secondo Fourier rispetto a  $t$ ,

$$\begin{aligned} \tilde{C}(\mathbf{k}, \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} C(\mathbf{k}, t) \\ &= C(\mathbf{k}, 0) \left[ \int_{-\infty}^0 e^{-i\omega t + Dk^2 t} dt + \int_0^{+\infty} dt e^{-i\omega t - Dk^2 t} \right] \\ &= C(\mathbf{k}, 0) \frac{2Dk^2}{\omega^2 + (Dk^2)^2}. \end{aligned} \quad (9.66)$$

La funzione di correlazione  $\tilde{C}(\mathbf{k}, \omega)$  è quindi una *Lorentziana*, centrata in  $\omega = 0$ , e con una larghezza pari a  $\Omega(\mathbf{k}) = Dk^2$ .

Il coefficiente  $C(\mathbf{k}, 0)$  può essere messo in relazione con le proprietà di equilibrio del sistema. Si ha infatti per ogni valore di  $t$ , a causa dell'invarianza per traslazioni temporali,

$$C(\mathbf{k}, 0) = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \hat{\rho}(0, t) \rangle. \quad (9.67)$$

Il nostro sistema di particelle browniane si comporta come un gas diluito di densità media  $\bar{\rho} = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \rangle$ . All'equilibrio, dato che per ipotesi le particelle browniane non interagiscono, possiamo supporre che le fluttuazioni di densità in punti differenti siano indipendenti. In particolare, consideriamo un elemento di volume  $dV$  tale da contenere, in media, un numero di particelle  $\bar{\nu} = \bar{\rho} dV$  molto piccolo. Il numero di particelle effettivamente contenute in questo volume è quindi retto da una statistica di Poisson, e si ha  $\langle (\nu - \bar{\nu})^2 \rangle = \bar{\nu}$ . Da questo segue che la varianza del numero di particelle  $N$  contenuto in un volume macroscopico  $V$  è uguale a  $N$ .

Possiamo quindi esprimere la densità locale istantanea  $\hat{\rho}(\mathbf{r}, t)$  misurata su volumi abbastanza grandi (ma sempre piccoli rispetto a  $k^{-1}$ ) come segue:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}, t) = \bar{\rho} + \delta\rho(\mathbf{r}, t), \quad (9.68)$$

dove  $\bar{\rho}$  è la densità media e  $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$  è una funzione aleatoria gaussiana, le cui correlazioni spaziali e temporali decadono molto rapidamente, e la cui media è nulla. Il fatto che si possa approssimare  $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$  con una funzione gaussiana discende ancora una volta dal teorema del limite centrale. Possiamo quindi porre

$$\langle \delta\rho(\mathbf{r}, t) \delta\rho(\mathbf{r}', t) \rangle \propto \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (9.69)$$

D'altra parte

$$\int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \langle \delta\rho(\mathbf{r}, t) \delta\rho(\mathbf{r}', t) \rangle = \langle \Delta N^2 \rangle. \quad (9.70)$$

Ma  $\langle \Delta N^2 \rangle = N$ , e per l'invarianza traslazionale uno dei due integrali dà il volume  $V$  del campione. Quindi

$$\langle \delta\rho(\mathbf{r}, t) \delta\rho(\mathbf{r}', t) \rangle = \frac{N}{V} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \bar{\rho} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (9.71)$$

Trasformando questa relazione secondo Fourier otteniamo

$$C(\mathbf{k}, 0) = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \langle \delta\rho(\mathbf{r}, t) \delta\rho(\mathbf{r}', t) \rangle = \bar{\rho}. \quad (9.72)$$

L'espressione finale è quindi

$$\tilde{C}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2\bar{\rho}Dk^2}{\omega^2 + (Dk^2)^2}. \quad (9.73)$$

Osserviamo che per  $\mathbf{k} \neq 0$  si ha  $\lim_{\omega \rightarrow 0} \tilde{C}(\mathbf{k}, \omega) = 2\bar{\rho}/Dk^2$ , mentre per  $\omega \neq 0$  si ha  $\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \tilde{C}(\mathbf{k}, \omega) = 0$ . Quindi  $\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \lim_{\omega \rightarrow 0} \tilde{C}(\mathbf{k}, \omega) = \infty$ , mentre  $\lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \tilde{C}(\mathbf{k}, \omega) = 0$ . Questa non commutatività dei limiti è generale nelle funzioni di correlazione dinamiche.

## 6 Formula di Kubo e regole di somma

Si può mettere in relazione il coefficiente di diffusione  $D$  con la funzione di correlazione della corrente. Applicando l'equazione di continuità

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0, \quad (9.74)$$

alla funzione di correlazione  $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \hat{\rho}(\mathbf{r}', t') \rangle$  si ottiene

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial t'} \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \hat{\rho}(\mathbf{r}', t') \rangle = \frac{\partial}{\partial r_i} \frac{\partial}{\partial r_j} \langle J_i(\mathbf{r}, t) J_j(\mathbf{r}', t') \rangle, \quad (9.75)$$

dove abbiamo sottinteso la somma sugli indici ripetuti. Trasformando secondo Fourier, e tenendo conto dell'invarianza traslazionale spaziale e temporale, otteniamo

$$\omega^2 \langle \tilde{\rho}(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\rho}(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle = k_i k_j \langle \tilde{J}_i(\mathbf{k}, \omega) \tilde{J}_j(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle. \quad (9.76)$$

A causa dell'isotropia del problema la funzione di correlazione  $\langle \tilde{J}_i(\mathbf{k}, \omega) \tilde{J}_j(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle$  può essere sviluppata in un termine scalare (indipendente dalla direzione di  $\mathbf{k}$ ), una quantità tensoriale (che si trasforma come la collezione dei prodotti  $k_i k_j$ ), e termini di ordine più elevato:

$$\langle \tilde{J}_i(\mathbf{k}, \omega) \tilde{J}_j(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle = a_0 \delta_{ij} + a_1 k^2 + \dots + b_0 k_i k_j + b_1 k^2 k_i k_j + \dots \quad (9.77)$$

Quindi

$$k_i k_j \langle \tilde{J}_i(\mathbf{k}, \omega) \tilde{J}_j(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle = a_0 k^2 + O(k^4). \quad (9.78)$$

D'altra parte, prendendo la traccia dell'eq. (9.77) si ha

$$a_0 = \frac{1}{3} \lim_{k \rightarrow 0} \langle \tilde{\mathbf{J}}(\mathbf{k}, \omega) \cdot \tilde{\mathbf{J}}(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle. \quad (9.79)$$

Tenendo conto quindi dell'eq. (9.73) otteniamo:

$$D\bar{\rho} = \frac{1}{2} \lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\omega^2}{k^2} \langle \tilde{\rho}(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\rho}(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle = \frac{1}{6} \lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{k \rightarrow 0} \langle \tilde{\mathbf{J}}(\mathbf{k}, \omega) \cdot \tilde{\mathbf{J}}(-\mathbf{k}, -\omega) \rangle. \quad (9.80)$$

Questa equazione che mette in relazione il coefficiente di diffusione con una funzione di correlazione è un nuovo esempio di **formula di Kubo**. L'importanza di queste relazioni è che esse permettono di calcolare quantità dinamiche (come il coefficiente di diffusione) in termini di funzioni di correlazione all'equilibrio termodinamico.

Un'altra relazione, apparentemente banale, ma estremamente importante nelle applicazioni, viene dall'osservazione che la funzione di correlazione  $C(\mathbf{k}, 0)$  a tempi uguali è ottenuta come antitrasformata di Fourier della correlazione dinamica  $\tilde{C}(\mathbf{k}, \omega)$ :

$$C(\mathbf{k}, 0) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \tilde{C}(\mathbf{k}, \omega). \quad (9.81)$$

Possiamo controllare che questa relazione è effettivamente valida per la nostra espressione (9.66). L'interesse di questa *regola di somma* sta piuttosto nei casi in cui la funzione di correlazione dinamica è imperfettamente nota. In questi casi essa impone un vincolo importante alle approssimazioni.

## 7 Moto browniano generalizzato

È curioso notare che si sono dovuti attendere quasi cinquant'anni prima che diventasse evidente che la teoria del moto browniano si poteva applicare a *qualunque* osservabile di un sistema macroscopico. È solo negli anni cinquanta, con dei lavori di S. Nakajima,

H. Mori e R. Zwanzig, che si è sviluppata la teoria del moto browniano generalizzato, inteso a dare una descrizione generale dell'evoluzione delle osservabili. In questo paragrafo vedremo come lo schema del moto browniano sorga naturalmente quando si voglia descrivere l'evoluzione di un sistema non in termini delle sue variabili microscopiche (il cui numero è dell'ordine del numero di Avogadro), ma in termini di un numero limitato di variabili (che possono però essere *campi* definiti in ogni punto dello spazio, anche se lentamente variabili). Deriveremo inoltre un certo numero di utili relazioni generali che discendono naturalmente da questo approccio. D'altra parte non cercheremo di giustificare formalmente la descrizione in termini del moto browniano generalizzato, sulla base dello schema di proiezione (cf. [Kubo85, §2.5]). Mentre infatti è relativamente facile separare il secondo membro delle equazioni del moto di un sistema in una parte esplicita ed una parte aleatoria, è molto più difficile giustificare le ipotesi di gaussianità, scorrelazione, ecc., che vengono fatte per le forze aleatorie.

Supponiamo di avere un sistema termodinamico, di cui  $X$  sia un'osservabile (non conservata). Indicheremo con  $x$  il valore di  $X$ . Per la teoria di Einstein delle fluttuazioni, la probabilità che  $X$  assuma un determinato valore  $x$  è data, all'equilibrio termodinamico, per un certo valore  $T$  della temperatura, da

$$\rho_{\text{eq}}(x) \propto \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(x)}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (9.82)$$

dove  $\mathcal{H}(x)$  è la disponibilità espressa in funzione di  $x$ :

$$\mathcal{H}(x) = -k_{\text{B}}T \ln \int d\nu \delta(X(\nu) - x) \exp\left(-\frac{H(\nu)}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (9.83)$$

In questa espressione,  $\nu = (p, q)$  è il punto nello spazio delle fasi del sistema, e  $H(\nu)$  è la hamiltoniana. Il valore minimo di  $\mathcal{H}(x)$  viene raggiunto per il valore d'equilibrio  $x^*$  di  $X$  ed è uguale all'energia libera di Helmholtz:

$$\mathcal{H}(x) \geq \mathcal{H}(x^*) = F(T) = -k_{\text{B}}T \ln \int d\nu \exp\left(-\frac{H(\nu)}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (9.84)$$

L'apparente contraddizione fra le equazioni (9.83) e (9.84) viene risolta considerando che quasi tutto lo spazio delle fasi disponibile corrisponde al valore  $x^*$  nel limite termodinamico.

In un sistema finito,  $X$  è una quantità aleatoria, che varia a seconda dell'evoluzione del sistema. In analogia con la teoria del moto browniano, supporremo che essa sia retta da un'equazione di evoluzione che contiene una parte sistematica ed una aleatoria:

$$\frac{dX}{dt} = v(X(t)) + f_x(t). \quad (9.85)$$

Facciamo quindi le seguenti ipotesi, che possono essere valide per un'opportuna scelta di  $X$ :

- La quantità  $X$  varia su scale di tempi lunghe rispetto a quelle in cui varia la forza aleatoria  $f_x(t)$ : questo ci permette di descrivere  $f_x(t)$  come una funzione aleatoria correlata solo su tempi brevissimi.
- La forza aleatoria  $f_x(t)$  è la risultante degli effetti su  $X$  di un gran numero di processi indipendenti di accoppiamento con gli altri gradi di libertà del sistema: questo ci permette di descriverla come una funzione aleatoria gaussiana, di media nulla (poiché la media è contenuta nella velocità sistematica  $v(x)$ ).

- Supporremo inoltre (per semplicità, ma anche perché ci aspettiamo di descrivere *piccole* fluttuazioni), che la correlazione di  $f_x(t)$  non dipenda dal valore istantaneo di  $X$ .
- Il processo descritto dall'eq. (9.85) deve essere compatibile con la distribuzione di equilibrio (9.82).

Con queste ipotesi, la forza aleatoria  $f_x(t)$  soddisfa le relazioni:

$$\langle f_x(t) \rangle = 0; \quad \langle f_x(t) f_x(t') \rangle = \Lambda \delta(t - t'), \quad (9.86)$$

in cui  $\Lambda$  soddisfa una relazione analoga alla relazione di Einstein che determineremo più avanti. Seguendo i ragionamenti del capitolo precedente, è facile vedere che la distribuzione di probabilità  $\rho(x, t)$  soddisfa l'equazione di Fokker-Planck

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = - \frac{\partial}{\partial x} \left[ v(x) \rho(x, t) - \frac{1}{2} \Lambda \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, t) \right]. \quad (9.87)$$

Imponendo che la distribuzione d'equilibrio  $\rho_{\text{eq}}(x)$  sia stazionaria, si ottiene l'espressione della velocità sistematica  $v(x)$ :

$$v(x) = - \frac{\Lambda}{2k_B T} \frac{\partial \mathcal{H}(x)}{\partial x}. \quad (9.88)$$

Questa ha la forma di un'equazione fenomenologica del tipo  $v = \Gamma F$ , dove  $F$  è la forza, e  $\Gamma$  è un coefficiente cinetico (analogo all'“resistenza del mezzo” per il moto nei fluidi). Si suppone di solito che  $\Gamma$  dipenda meno fortemente dalla temperatura di  $\Lambda$ , e si scrive quindi l'equazione di Langevin nella forma

$$\frac{dx}{dt} = -\Gamma \frac{\partial \mathcal{H}(x)}{\partial x} + f_x(t); \quad (9.89)$$

$$\langle f_x(t) \rangle = 0; \quad \langle f_x(t) f_x(t') \rangle = 2k_B T \Gamma \delta(t - t'). \quad (9.90)$$

Con questi ragionamenti essenzialmente fenomenologici abbiamo ottenuto un'equazione di Langevin nonlineare soddisfatta dalle fluttuazioni di  $X$ . Ricordiamo adesso che la disponibilità  $\mathcal{H}(x)$  raggiunge il suo minimo per il valore d'equilibrio  $x^*$  di  $X$ , e che tanto  $X$  quanto  $\mathcal{H}$  sono quantità estensive nelle dimensioni del sistema (che indicheremo con  $N$ ). Quindi

$$\mathcal{H}(x) = \mathcal{H}(x^*) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial x^2} \Big|_{x=x^*} (x - x^*)^2 + \dots \quad (9.91)$$

I valori caratteristici di  $|x - x^*|$  sono dell'ordine di  $N^{1/2}$ , e quindi i termini ulteriori di questo sviluppo sono *di solito* trascurabili all'equilibrio termodinamico.

In questa approssimazione l'equazione soddisfatta da  $X$  è lineare: introducendo la deviazione  $\delta x = x - x^*$ , otteniamo

$$\frac{d\delta x}{dt} = -\Gamma \chi_x^{-1} \delta x + f_x(t), \quad (9.92)$$

dove abbiamo introdotto la suscettività  $\chi_x$ , definita da

$$\chi_x^{-1} = \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial x^2} \Big|_{x=x^*}. \quad (9.93)$$

È facile vedere che  $\chi_a$  è effettivamente una suscettività. Se immaginiamo di introdurre nella hamiltoniana  $H(\nu)$  una perturbazione della forma  $-\lambda X(\nu)$  e calcoliamo la variazione del valore d'equilibrio di  $X$  otteniamo in effetti

$$\left. \frac{\partial \langle X \rangle}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} = \chi_x. \quad (9.94)$$

Vicino al punto critico la suscettività  $\chi_x$  del parametro d'ordine diverge. In questo caso è necessario tenere conto dei termini ulteriori nello sviluppo (9.91).

Da questa equazione, ripercorrendo i calcoli del capitolo precedente, possiamo ottenere l'andamento della funzione di correlazione di  $X$ :

$$C_x(t) = \langle X(t)X(0) \rangle = k_B T \chi_x \exp(-\Gamma \chi_x^{-1} |t|), \quad (9.95)$$

e della relativa trasformata di Fourier

$$\tilde{C}_x(\omega) = \int d\omega e^{-i\omega t} C_x(t) = \frac{2\Gamma k_B T}{\omega^2 + (\Gamma \chi_x^{-1})^2}. \quad (9.96)$$

Il tempo di rilassamento  $\tau_{\text{relax}}$  caratteristico è  $\chi_x/\Gamma$ . Esso tende a divergere in prossimità del punto critico, se  $X$  è il parametro d'ordine. Questo da una parte garantisce che le approssimazioni fatte sulle correlazioni delle forze aleatorie diventano più accettabili, mentre dall'altra rende più dubbia la validità dello sviluppo (9.91).

Se nonostante questa osservazione continuiamo a descrivere il sistema nell'ambito dell'equazione di Langevin linearizzata, otteniamo che  $\tau_{\text{relax}} \propto \chi_a \propto |T - T_c|^{-\gamma}$ . Questo è il risultato "classico", attribuito di solito a van Hove. La divergenza dei tempi di rilassamento in prossimità del punto critico è un fenomeno generale, ed è noto come *rallentamento critico* (critical slowing down).

## 8 Inversione temporale

Per andare oltre, dobbiamo supporre di avere scelto le quantità  $X_i$  con una parità definita rispetto all'inversione temporale. Ricordiamoci che le  $X_i$  sono in ultima analisi delle funzioni  $X_i(\nu)$  definite sullo spazio delle fasi cui appartiene  $\nu$ . In questo spazio è definito l'operatore di inversione temporale  $\mathcal{I}$ . Dato  $\nu = (p, q)$ , si ha

$$\nu' = \mathcal{I}\nu = (-p, q). \quad (9.97)$$

In assenza di campi magnetici<sup>3</sup>, e se non dipende esplicitamente dal tempo, la hamiltoniana è invariante per inversione temporale. Questo ha per conseguenza che, se  $\nu(t)$  è una soluzione delle equazioni canoniche del moto che soddisfa alla condizione iniziale  $\nu(0; \nu_0) = \nu_0$ , allora  $\nu_I(t) = \mathcal{I}\nu(-t)$  è una soluzione delle equazioni del moto che soddisfa la condizione iniziale  $\nu_I(0) = \mathcal{I}\nu_0$ .

Possiamo definire le nostre osservabili in modo che siano autofunzioni di  $\mathcal{I}$ :

$$\mathcal{I}X_i(\nu) = X_i(\mathcal{I}\nu) = X_i(-p, q) = \epsilon_i X_i(p, q), \quad (9.98)$$

dove  $\epsilon_i = \pm 1$  è la parità di  $X_i$ .

Calcoliamo ora l'effetto dell'inversione temporale sulla funzione di correlazione  $\langle X_i(t)X_j(t') \rangle$ . Supponiamo di fissare uno stato  $\nu_0$  a  $t' = 0$ . Passiamo all'inverso  $\nu'_0 = \mathcal{I}\nu_0$

<sup>3</sup>e trascurando anche la violazione dell'inversione temporale caratteristica delle interazioni deboli...

e lasciamo evolvere il sistema. Dopo un tempo  $t$  avremo ottenuto lo stato  $\mathcal{I}\nu(-t)$ . Il corrispondente valore di  $X_i$  è pari a  $\mathcal{I}X_i(-t) = \epsilon_i X_i(-t)$ . D'altra parte abbiamo per definizione  $X_j(\nu'_0) = \epsilon_j X_j(\nu_0)$ , e, poiché la hamiltoniana è invariante, la probabilità di  $\nu_0$  e di  $\nu'_0$  sono uguali all'equilibrio.

Questo ragionamento mostra che, all'equilibrio,

$$\langle X_i(t)X_j(0) \rangle = \epsilon_i \epsilon_j \langle X_i(-t)X_j(0) \rangle. \quad (9.99)$$

Quindi le funzioni di correlazione di quantità che hanno la stessa parità rispetto all'inversione sono funzioni *pari* del tempo; le altre sono dispari.

## 9 Funzione di risposta

Il discorso precedente può essere generalizzato al caso in cui, al posto di una sola variabile  $X$ , si ha a che fare con una collezione  $\underline{X} = (X_1, \dots, X_p)$  di variabili dinamiche. La distribuzione di probabilità d'equilibrio è espressa in funzione dell'energia libera  $\mathcal{H}(\underline{x}) = \mathcal{H}(x_1, \dots, x_p)$ . L'equazione di Langevin può essere scritta

$$\frac{dx_i(t)}{dt} = v_i(\underline{x}(t)) + f_i(t). \quad (9.100)$$

Se supponiamo (come abbiamo fatto più sopra) che la correlazione delle forze aleatorie non dipenda dai valori delle  $\underline{x}$ , possiamo scegliere le  $X_i$  in modo che essa sia diagonale:

$$\langle f_i(t)f_j(t') \rangle = 2k_B T \Gamma_i \delta_{ij} \delta(t - t'). \quad (9.101)$$

Imponendo la stazionarietà della distribuzione di equilibrio otteniamo l'espressione delle velocità  $v_i(\underline{x})$ :

$$v_i(\underline{x}) = -\Gamma_i \frac{\partial \mathcal{H}(\underline{x})}{\partial x_i}. \quad (9.102)$$

Con questa definizione, l'equazione di Langevin assume la forma

$$\frac{dx_i}{dt} = -\Gamma_i \frac{\partial \mathcal{H}(\underline{x}(t))}{\partial x_i} + f_i(t), \quad (9.103)$$

e l'equazione di Fokker-Planck

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{x}, t) = \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \Gamma_i \frac{\partial \mathcal{H}(\underline{x}(t))}{\partial x_i} \rho(\underline{x}, t) + k_B T \Gamma_i \frac{\partial \rho(\underline{x}, t)}{\partial x_i} \right]. \quad (9.104)$$

Supponiamo adesso di perturbare il nostro sistema, inizialmente (al tempo  $t = 0$ ) all'equilibrio termodinamico, aggiungendo alla hamiltoniana un termine dipendente dal tempo della forma  $-\sum_i h_i(t)X_i(\nu)$ . Questa perturbazione della hamiltoniana si ripercuote in un'analogia perturbazione della disponibilità  $\mathcal{H}$ , che viene a dipendere dal tempo nella forma

$$\mathcal{H}(\underline{x}, t) = \mathcal{H}_0(\underline{x}) - \sum_i h_i(t)x_i, \quad (9.105)$$

dove  $\mathcal{H}_0(\underline{x})$  è l'espressione "imperturbata" che abbiamo considerato fin adesso. Per convincerci di questo risultato, basta immaginare di eseguire il calcolo dell'integrale (9.83) in presenza del campo esterno  $\underline{h}$ , ma mantenendo vincolati i valori delle variabili  $X_i$ : si può

allora portar fuori dall'integrale il contributo dovuto al campo, e si ottiene l'espressione (9.105).

A causa della perturbazione, i valori medi delle osservabili  $X_i$  verranno a dipendere dal tempo. Ridefiniamo le osservabili in modo che i loro valori medi di equilibrio si annullino. Vogliamo calcolare i loro valori medi all'istante  $t > 0$ , al primo ordine nella perturbazione  $\underline{h}(t)$ . Avremo in generale

$$\langle X_i \rangle_t = \int_0^t dt' \sum_j \chi_{ij}(t, t') h_j(t'). \quad (9.106)$$

Questa equazione definisce la matrice delle funzioni di risposta  $\chi_{ij}(t, t')$ . L'integrale è limitato all'intervallo di tempo  $[0, t]$  perché la perturbazione  $\underline{h}(t)$  si annulla a tempi negativi, e perché il valor medio  $\langle X_i(t) \rangle$  non può dipendere dai valori della perturbazione per tempi successivi a  $t$  (**causalità**). Inoltre, poiché in assenza di perturbazione il sistema è all'equilibrio, la funzione di risposta deve essere invariante rispetto a traslazioni temporali:

$$\chi(t, t') = \chi(t + \tau, t' + \tau), \quad \forall \tau. \quad (9.107)$$

Possiamo quindi scrivere  $\chi(t, t') = \chi(t - t', 0)$ , e potremo sottintendere il secondo argomento messo uguale a zero. Per la causalità, si ha inoltre

$$\chi(t) = 0, \quad \text{per } t < 0. \quad (9.108)$$

Vogliamo ora mostrare che la funzione di risposta  $\chi(t)$  può essere espressa in termini di una funzione di correlazione all'equilibrio. Per fissare le idee, supponiamo di considerare una sola variabile  $X$  che soddisfa l'equazione di Langevin

$$\frac{dx}{dt} = -\Gamma \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} + f(t), \quad (9.109)$$

dove  $f(t)$  è l'usuale forza stocastica, gaussiana, di media nulla e di correlazione data da  $\langle f(t)f(t') \rangle = 2\Gamma k_B T \delta(t - t')$ . Indichiamo con  $C(t - t')$  la sua correlazione  $\langle X(t)X(t') \rangle$  e con  $\chi(t - t')$  la funzione di risposta  $\delta \langle X(t) \rangle / \delta h(t')$ . Supporremo inoltre che la media di  $X$  sia nulla all'equilibrio. Introduciamo la probabilità condizionata  $\mathcal{P}(x, t|x', t')$  che  $X(t) = x$  se  $X(t') = x'$ . Supporremo sempre  $t' < t$ .

Consideriamo l'effetto della perturbazione

$$\mathcal{H} \longrightarrow \mathcal{H} - h(t)X, \quad (9.110)$$

dove  $h(t) = h\delta(t - t')$ . Allora

$$\langle X(t) \rangle = h\chi(t, t'). \quad (9.111)$$

In un intervallo di tempo piccolo attorno a  $t'$  l'evoluzione di  $X$  è determinato dalla perturbazione, che è molto più grande della parte sistematica. Quindi è facile vedere che

$$\lim_{t \rightarrow t'+\epsilon} X(t) = X(t') + \Gamma h. \quad (9.112)$$

Calcoliamo  $\langle X(t) \rangle$ . Si ha

$$\langle X(t) \rangle = \int dx \int dx' x \mathcal{P}(x, t|x' + \Gamma h, t') \rho_0(x'), \quad (9.113)$$

dove  $\rho_0(x) = e^{-\mathcal{H}(x)}/Z$  è la distribuzione d'equilibrio.

Cambiando variabile d'integrazione otteniamo

$$\begin{aligned}
\langle X(t) \rangle &= \int dx \int dx' x \mathcal{P}(x, t|x', t') \rho_0(x' - \Gamma h) \\
&\simeq \int dx \int dx' x \mathcal{P}(x, t|x', t') (-\Gamma h) \frac{\partial \rho_0}{\partial x'} \\
&= \frac{h}{k_B T} \int dx \int dx' x \mathcal{P}(x, t|x', t') \left( \Gamma \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x'} \right) \rho_0(x'), \tag{9.114}
\end{aligned}$$

dove abbiamo sfruttato l'annullarsi della media di  $X$  all'equilibrio. Quindi

$$\chi(t, t') = \frac{1}{k_B T} \left\langle X(t) \left( \Gamma \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x'}(t') \right) \right\rangle. \tag{9.115}$$

D'altra parte, sostituendo l'equazione (9.109), si ha

$$\chi(t, t') = \frac{1}{k_B T} \left[ -\langle X(t) \dot{X}(t') \rangle + \langle X(t) f(t') \rangle \right]. \tag{9.116}$$

Per valutare il secondo termine, utilizziamo la relazione (valida per ogni collezione  $\xi = (\xi_i)$  di variabili gaussiane a media nulla):

$$\langle F(\xi) \xi_i \rangle = \sum_j C_{ij} \left\langle \frac{\partial F}{\partial \xi_j} \right\rangle, \tag{9.117}$$

dove  $C_{ij}$  è la matrice di correlazione delle  $\xi_i$ .

**Esercizio 9.1** Dimostrare questa relazione.

Allora (prendendo qualche libertà con la discretizzazione dei tempi) otteniamo

$$\langle X(t) f(t') \rangle = 2\Gamma k_B T \left\langle \frac{\delta X(t)}{\delta f(t')} \right\rangle = 2k_B T \left\langle \frac{\delta X(t)}{\delta h(t')} \right\rangle = 2k_B T \chi(t, t'). \tag{9.118}$$

Quindi

$$\chi(t, t') = \frac{1}{k_B T} \langle X(t) \dot{X}(t') \rangle. \tag{9.119}$$

Sfruttando l'invarianza per traslazioni temporali, e tenendo conto che  $\chi(t, t') = 0$  per  $t < t'$ , possiamo estendere questa espressione a tutti i valori di  $t$  e  $t'$ . Otteniamo così l'espressione più nota della funzione di risposta:

$$\chi(t) = -\frac{\theta(t)}{k_B T} \langle \dot{X}(t) X(0) \rangle. \tag{9.120}$$

Più in generale si avrà

$$\chi_{ij}(t) = -\frac{\theta(t)}{k_B T} \frac{d}{dt} \langle X_i(t) X_j(0) \rangle. \tag{9.121}$$

Abbiamo ricavato questa equazione nell'ambito dell'equazione di Langevin: tuttavia è possibile vedere che il risultato vale anche nel caso in cui le  $X_i$  sono delle quantità meccaniche, e l'evoluzione del sistema è retta dalle equazioni canoniche del moto (e quindi la distribuzione di probabilità obbedisce all'equazione di Liouville).

L'invarianza per inversione temporale ha un'importante conseguenza sulla simmetria della matrice  $\chi_{ij}(t)$ . Per  $t > 0$  otteniamo infatti

$$\begin{aligned}\chi_{ij}(t) &= -\frac{1}{k_B T} \frac{d}{dt} \langle X_i(t) X_j(0) \rangle \\ &= -\frac{1}{k_B T} \epsilon_i \epsilon_j \frac{d}{dt} \langle X_i(-t) X_j(0) \rangle \\ &= -\frac{1}{k_B T} \epsilon_i \epsilon_j \frac{d}{dt} \langle X_i(0) X_j(t) \rangle = \epsilon_i \epsilon_j \chi_{ji}(t).\end{aligned}\quad (9.122)$$

Questa relazione è all'origine delle *relazioni di Onsager*, che esprimono la simmetria dei coefficienti cinetici. Discuteremo queste relazioni più avanti.

## 10 Teorema di fluttuazione-dissipazione

Torniamo all'equazione (9.121), che possiamo scrivere nella forma

$$\chi_{ij}(t) = \frac{\theta(t)}{k_B T} \left( -\frac{d}{dt} \right) \langle X_i(t) X_j(0) \rangle = \frac{\theta(t)}{k_B T} \left( -\frac{d}{dt} \right) C_{ij}(t), \quad (9.123)$$

dove  $\theta(t)$  è la funzione a gradino di Heaviside:

$$\theta(t) = \begin{cases} 1, & \text{se } t > 0; \\ 1/2, & \text{se } t = 0; \\ 0, & \text{se } t < 0. \end{cases} \quad (9.124)$$

Trasformando secondo Fourier otteniamo

$$\tilde{\chi}_{ij}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \chi_{ij}(t) = -\frac{1}{k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \tilde{\theta}(\omega - \omega') (i\omega') \tilde{C}_{ij}(\omega'), \quad (9.125)$$

dove  $\tilde{\theta}(\omega)$  è la trasformata di Fourier della funzione a scalino.

L'integrale che definisce questa trasformata di Fourier non è assolutamente convergente, a meno che non si aggiunga un fattore esponenzialmente decrescente a garantire la convergenza assoluta dell'integrale. Possiamo porre così

$$\tilde{\theta}(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t - \epsilon t} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{i\omega + \epsilon}. \quad (9.126)$$

Si ha

$$\frac{1}{i\omega + \epsilon} = \frac{-i\omega + \epsilon}{\omega^2 + \epsilon^2}. \quad (9.127)$$

Consideriamo l'integrale di questa espressione con una qualunque funzione regolare  $\phi(\omega)$ :

$$\begin{aligned}\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{1}{i\omega + \epsilon} \phi(\omega) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[ -i \int_{-\infty}^{-\epsilon} \frac{d\omega}{\omega} \phi(\omega) - i \int_{\epsilon}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \phi(\omega) \right. \\ &\quad \left. + \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\epsilon}{\omega^2 + \epsilon^2} \phi(\omega) \right] = -i\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \phi(\omega) + \pi\phi(0),\end{aligned}\quad (9.128)$$

dove  $\mathcal{P}$  indica la parte principale dell'integrale:

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \phi(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left( \int_{-\infty}^{-\epsilon} \frac{d\omega}{\omega} \phi(\omega) + \int_{\epsilon}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \phi(\omega) \right). \quad (9.129)$$

Questo risultato si può scrivere formalmente

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{i\omega + \epsilon} = -i\mathcal{P}\frac{1}{\omega} + \pi\delta(\omega). \quad (9.130)$$

Dall'equazione (9.125) otteniamo così:

$$\tilde{\chi}_{ij}(\omega) = \frac{1}{k_{\text{B}}T} \left[ \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{\omega'}{\omega - \omega'} \tilde{C}_{ij}(\omega') - \frac{i\omega}{2} \tilde{C}_{ij}(\omega) \right]. \quad (9.131)$$

Se la funzione  $C_{ij}(t)$  è pari, la sua trasformata di Fourier è reale. Quindi questa espressione permette di ricavare la parte reale  $\chi'$  e la parte immaginaria  $\chi''$  della funzione di risposta, legate l'una all'altra dalla relazione di Kramers-Kronig, che esprime l'analiticità della  $\tilde{\chi}(\omega)$  nel semipiano inferiore (con le nostre convenzioni) del piano complesso:

$$\chi'_{ij}(\omega) = -\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{1}{\omega - \omega'} \chi''_{ij}(\omega'). \quad (9.132)$$

(Se la funzione è dispari, la sua trasformata è puramente immaginaria, e si ha un'analogia relazione con parte reale e parte immaginaria scambiate).

A conclusione di questo discorso, otteniamo la relazione che lega la correlazione alla risposta nello spazio di Fourier:

$$\chi''_{ij}(\omega) = -\frac{\omega}{2k_{\text{B}}T} \tilde{C}_{ij}(\omega). \quad (9.133)$$

Questa è la forma più usata della relazione fra fluttuazione e risposta, ed è detta **teorema di fluttuazione-dissipazione**. In effetti la parte immaginaria  $\chi''$  della funzione di risposta è collegata alla dissipazione del lavoro esterno compiuto dalla perturbazione.

Mostriamolo nel caso semplice in cui abbiamo a che fare con un solo operatore. Applicando alla hamiltoniana del sistema la perturbazione  $-h(t)A$  la potenza  $W(t)$  assorbita all'istante  $t$  è data da

$$W(t) = -h(t) \left\langle \frac{dA(t)}{dt} \right\rangle_t. \quad (9.134)$$

Esprimendo  $\langle A(t) \rangle_t$  mediante la funzione di risposta otteniamo

$$W(t) = -h(t) \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \chi(t-t') h(t'). \quad (9.135)$$

Calcoliamo la potenza media assorbita:

$$\overline{W} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' W(t') = - \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' h(t) \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \chi(t-t') h(t'). \quad (9.136)$$

L'espressione a secondo membro si può esprimere mediante le trasformate di Fourier:

$$- \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' h(t) \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \chi(t-t') h(t') = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \tilde{h}(-\omega) (-i\omega) \tilde{\chi}(\omega) \tilde{h}(\omega). \quad (9.137)$$

Poiché  $h(t)$  è reale, la sua trasformata di Fourier soddisfa la relazione  $\tilde{h}(-\omega) = \tilde{h}^*(\omega)$ . Quindi il prodotto  $\tilde{h}(-\omega)\tilde{h}(\omega) = |\tilde{h}(\omega)|^2$  è reale e pari. Poiché anche la  $\chi(\omega)$  soddisfa la stessa relazione, la parte che sopravvive dell'integrale è proporzionale alla parte pari di  $\omega\tilde{\chi}(\omega)$ , e quindi a  $\omega\chi''(\omega)$ . Otteniamo così l'espressione della potenza assorbita:

$$\overline{W} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \omega \chi''(\omega) |\tilde{h}(\omega)|^2. \quad (9.138)$$

## 11 Relazioni di reciprocità di Onsager

Supponiamo che  $X_k$ ,  $k = 1, 2, \dots, r$  siano delle osservabili, definite in modo tale che il loro valore medio all'equilibrio sia nullo:

$$\langle X_k \rangle = 0, \quad \forall k. \quad (9.139)$$

Indichiamo sempre con  $\langle \dots \rangle$  la media all'equilibrio. Dal teorema di fluttuazione-dissipazione possiamo esprimere il valor medio di non equilibrio, all'istante  $t$ , dell'osservabile  $X_k$ , quando si aggiunge alla hamiltoniana una perturbazione del tipo  $-\sum_{\ell} h_{\ell}(t)X_{\ell}$ . Si ha

$$\langle X_k \rangle_t = \int_{-\infty}^t dt' \sum_{\ell} \chi_{k\ell}(t-t') h_{\ell}(t'), \quad (9.140)$$

dove

$$\chi_{k\ell}(t-t') = -\frac{\theta(t-t')}{k_B T} \frac{d}{dt} \langle X_k(t) X_{\ell}(t') \rangle. \quad (9.141)$$

Consideriamo una perturbazione della forma

$$h_{\ell}(t) = \lambda \delta_{\ell j} \theta(-t) e^{\epsilon t}, \quad (9.142)$$

dove  $\epsilon$  è un numero positivo molto piccolo e  $|\lambda| \ll 1$ . Questa perturbazione è proporzionale alla sola osservabile  $X_j$ , e si “accende” molto lentamente per  $t$  grandi e negativi, è quasi costante per  $t$  piccoli e negativi, poi va bruscamente a 0 per  $t = 0$ . Allora, per  $t > 0$  si ha

$$\langle X_i \rangle_t = -\frac{\lambda}{k_B T} \int_{-\infty}^0 dt' \frac{d}{dt} \langle X_i(t) X_j(t') \rangle e^{\epsilon t'}. \quad (9.143)$$

Integrando per parti otteniamo

$$\begin{aligned} \langle X_i \rangle_t &= \frac{\lambda}{k_B T} \int_{-\infty}^0 dt' \frac{d}{dt'} \langle X_i(t) X_j(t') \rangle e^{\epsilon t'} \\ &= \frac{\lambda}{k_B T} \left\{ \left[ \langle X_i(t) X_j(t') \rangle e^{\epsilon t'} \right]_{-\infty}^0 + \epsilon \int_{-\infty}^0 \langle X_i(t) X_j(t') \rangle e^{\epsilon t'} dt' \right\} \\ &= \frac{\lambda}{k_B T} \langle X_i(t) X_j(0) \rangle + O(\epsilon). \end{aligned} \quad (9.144)$$

Questo risultato è chiamato l'**ipotesi di regressione di Onsager**. Lars Onsager lo *postulò* nel 1935, argomentando che il sistema non può “sapere” se un valore non nullo dell'osservabile  $X_i$  sia dovuto a una fluttuazione spontanea o a una perturbazione avvenuta nel passato: quindi la regressione del valor medio di  $X_i$  verso il suo valore d'equilibrio deve essere proporzionale alla regressione verso zero della funzione di correlazione. Il teorema di fluttuazione-dissipazione ci permette quindi di *dimostrare* l'ipotesi di regressione di Onsager.

In regime lineare, è ragionevole supporre che i valori medi di non equilibrio  $\langle X_i \rangle_t$  soddisfino un'equazione differenziale lineare della forma

$$\frac{d}{dt} \langle X_i \rangle_t = -\sum_k M_{ik} \langle X_k \rangle_t. \quad (9.145)$$

In realtà questa forma è valida solo se si opera un “coarse graining” nel tempo, cioè se si rinuncia a osservare la dinamica su intervalli di tempo troppo piccoli (dell'ordine del tempo di correlazione del rumore).

L'ipotesi di regressione di Onsager implica che la funzione di correlazione soddisfa un'analoga equazione differenziale:

$$\frac{d}{dt} \langle X_i(t) X_j(0) \rangle = - \sum_k M_{ik} \langle X_k(t) X_j(0) \rangle; \quad \forall k, t > 0. \quad (9.146)$$

Per le proprietà dell'inversione temporale si ha che, se  $X_i$  e  $X_j$  sono entrambe invarianti per inversioni temporali, e se la hamiltoniana è anch'essa invariante,

$$\langle X_i(t) X_j(0) \rangle = \langle X_j(t) X_i(0) \rangle. \quad (9.147)$$

Prendendo la derivata di questa equazione rispetto a  $t$  e uguagliando i secondi membri otteniamo

$$\sum_k M_{ik} \langle X_k(t) X_j(0) \rangle = \sum_k M_{jk} \langle X_k(t) X_i(0) \rangle. \quad (9.148)$$

Ponendo  $t = 0$  in questa relazione otteniamo

$$\sum_k M_{ik} \langle X_k X_j \rangle = \sum_k M_{jk} \langle X_k X_i \rangle, \quad (9.149)$$

dove

$$\langle X_i X_j \rangle = \langle X_i(0) X_j(0) \rangle \quad (9.150)$$

è la correlazione istantanea all'equilibrio delle osservabili  $X_i$  e  $X_j$ .

Introducendo la matrice  $\mathbf{L} = (L_{ij})$  dove

$$L_{ij} = \frac{1}{k_B} \sum_k M_{ik} \langle X_k X_j \rangle, \quad (9.151)$$

questo risultato può essere scritto

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (9.152)$$

ovvero  $\mathbf{L}^T = \mathbf{L}$ , che implica che la matrice  $\mathbf{L}$  è *simmetrica*.

Queste relazioni sono di grande importanza fondamentale e applicativa, tanto da valere a Onsager il Premio Nobel 1968 per la Chimica. Esse vanno sotto il nome di **relazioni di reciprocità** di Onsager.

## 12 Affinità e flussi

L'importanza delle relazioni di reciprocità di Onsager si coglie meglio considerando la risposta di un sistema a una perturbazione che lo porta fuori dall'equilibrio termodinamico. Per fissare le idee consideriamo un sistema globale, diviso in due sottosistemi: uno, il sistema propriamente detto, e l'altro, che sarà denominato riserva.

In questo paragrafo, indicheremo con  $\{X\} = \{X_0, X_1, \dots, X_r\}$  un insieme di variabili termodinamiche estensive, in funzione delle quali è possibile esprimere l'entropia termodinamica. All'equilibrio, l'entropia totale del sistema globale (sistema + riserva) sarà massima. Invece, fuori dall'equilibrio, si avrà in generale

$$F_i = \left. \frac{\partial S^{\text{tot}}}{\partial X_i} \right)_{X_i^{\text{tot}}} = \frac{\partial S}{\partial X_i} - \frac{\partial S^{(r)}}{\partial X_i^{(r)}} \neq 0. \quad (9.153)$$

In questa equazione  $S^{\text{tot}}$  è l'entropia totale,  $S$  quella del sistema e  $S^{(r)}$  quella della riserva, ed analogamente per le variabili  $X_i$ . Si suppone che lo stato d'equilibrio sia vincolato dal valore totale di  $X_i$ . L'equilibrio è quindi caratterizzato dall'annullarsi di  $F_i$ , che può essere considerato come la “forza” che porta il sistema fuori dall'equilibrio. Queste forze generalizzate sono chiamate di solito **affinità**.

Per esempio, per  $i = 0$  ( $X_0 = E$  è l'energia interna) si ha

$$F = \frac{1}{T} - \frac{1}{T^{(r)}}, \quad (9.154)$$

cioè l'affinità è la differenza fra gli inversi della temperatura del sistema e quello della riserva. Se  $X_i = V$  (il volume), si ha invece

$$F_V = \frac{p}{T} - \frac{p^{(r)}}{T^{(r)}}. \quad (9.155)$$

Un caso importante (soprattutto in cinetica chimica) è quando si perturba il numero di moli della specie chimica  $k$ . Allora si ha

$$F_k = -\frac{\mu_k}{T} + \frac{\mu_k^{(r)}}{T^{(r)}}. \quad (9.156)$$

A causa della perturbazione che porta il sistema fuori dall'equilibrio, le quantità  $X_k$  cominceranno a variare con il tempo. Possiamo definire i **flussi**  $J_i$  in termini delle derivate temporali  $\dot{X}_i$ :

$$J_i = \frac{dX_i}{dt} \quad (9.157)$$

In generale, anche l'entropia verrà a dipendere dal tempo: poiché l'entropia del sistema è una funzione delle variabili estensive  $X_k$ , si ha

$$\frac{dS^{\text{tot}}}{dt} = \sum_i \left( \frac{\partial S}{\partial X_i} - \frac{\partial S^{(r)}}{\partial X_i} \right) \frac{dX_i}{dt} = \sum_i F_i J_i. \quad (9.158)$$

La produzione d'entropia è quindi data dalla somma delle affinità per i corrispondenti flussi. Il secondo principio della termodinamica garantisce che, dato che il sistema globale è isolato, l'entropia totale non può che aumentare: si ha quindi

$$\frac{dS^{\text{tot}}}{dt} = \sum_i F_i J_i \geq 0. \quad (9.159)$$

In una generica situazione di non equilibrio sarà in genere possibile esprimere i flussi  $J_i$  in funzione delle affinità  $F_j$  e dei parametri d'equilibrio del sistema. Si avrà quindi  $J_i = J_i(\{F_j\})$ . Tuttavia, i flussi si annullano all'equilibrio, quando si annullano le affinità. Quindi, in prima approssimazione, è possibile scrivere delle **relazioni fenomenologiche** lineari fra i flussi e le affinità:

$$J_i = \sum_j L_{ij} F_j, \quad (9.160)$$

dove abbiamo introdotto la **matrice dei coefficienti cinetici**  $L = (L_{ij})$ , i cui elementi di matrice sono dati da

$$L_{ij} = \left. \frac{\partial J_i}{\partial F_j} \right|_{F=0}. \quad (9.161)$$

Essi saranno in generale funzione dei parametri che identificano lo stato d'equilibrio del sistema, come la temperatura, la pressione, ecc. Vedremo che la matrice  $L$  così introdotta può essere identificata con la matrice  $L$  definita più sopra. Supponiamo infatti di identificare le osservabili  $A_i$  della sezione precedente con le  $X_i$ . Abbiamo allora l'equazione

$$\frac{dX_i}{dt} = \sum_j L_{ij} F_j. \quad (9.162)$$

Moltiplicando per  $X_j(0)$  e prendendo la correlazione all'equilibrio otteniamo

$$\frac{d}{dt} \langle X_i(t) X_j(0) \rangle_c = \sum_k L_{ik} \langle F_k(t) X_j(0) \rangle_c. \quad (9.163)$$

Abbiamo indicato con  $\langle \dots \rangle_c$  la correlazione:

$$\langle AB \rangle_c = \langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle. \quad (9.164)$$

D'altra parte, avevamo l'equazione

$$\frac{d}{dt} \langle X_i(t) X_j(0) \rangle_c = - \sum_k M_{ik} \langle X_k(t) X_j(0) \rangle_c, \quad (9.165)$$

per cui

$$- \sum_k M_{ik} \langle X_k(t) X_j(0) \rangle_c = \sum_k L_{ik} \langle F_k(t) X_j(0) \rangle_c. \quad (9.166)$$

Ponendo  $t = 0$  in questa equazione otteniamo

$$- \sum_k M_{ik} \langle X_k X_j(0) \rangle_c = \sum_k L_{ik} \langle F_k X_j \rangle_c. \quad (9.167)$$

Ricordiamo che  $\langle X_i X_j \rangle_c$  sono le correlazioni istantanee all'equilibrio.

Calcoliamo le correlazioni  $\langle F_k X_j \rangle_c$ : esse sono date da

$$\left\langle \frac{\partial S}{\partial X_k} X_j \right\rangle_c - \left\langle \frac{\partial S^{(r)}}{\partial X_k^{(r)}} X_j \right\rangle_c. \quad (9.168)$$

Poiché si suppone che la riserva sia molto grande,  $\partial S^{(r)}/\partial X_k^{(r)}$  non fluttua, e quindi il secondo termine si annulla. Rimaniamo con

$$\left\langle \frac{\partial S}{\partial X_k} X_j \right\rangle_c = \mathcal{N} \int \prod_i dX_i \frac{\partial S}{\partial X_k} X_j e^{S(X_0, \dots, X_r)/k_B} - \left\langle \frac{\partial S}{\partial X_k} \right\rangle_c \langle X_j \rangle, \quad (9.169)$$

dove  $\mathcal{N}$  è una costante di normalizzazione e abbiamo utilizzato il postulato fondamentale. È facile vedere che  $\langle \partial S / \partial X_k \rangle_c$  si annulla. Integrando per parti il primo termine otteniamo

$$\langle F_k X_j \rangle = -k_B \delta_{kj}. \quad (9.170)$$

Sostituendo, otteniamo finalmente

$$L_{ij} = \frac{1}{k_B} \sum_k M_{ik} \langle X_k X_j \rangle. \quad (9.171)$$

Le relazioni di reciprocità di Onsager esprimono quindi la simmetria della matrice  $L$  che mette in relazione le affinità con i flussi.

### 13 Principio variazionale

In regime lineare, la produzione d'entropia  $\dot{S}$  diventa una forma quadratica nelle affinità  $F$ :

$$\dot{S} = \frac{dS}{dt} = \sum_i J_i F_i = \sum_{ij} L_{ij} F_i F_j. \quad (9.172)$$

Poiché sappiamo che la produzione di entropia è positiva fuori dall'equilibrio, questa forma quadratica deve essere definita positiva. Questo implica in particolare che gli elementi diagonali della matrice  $L$  sono positivi:

$$L_{ii} > 0; \quad \forall i. \quad (9.173)$$

Calcoliamo ora la derivata rispetto al tempo di  $\dot{S}$ :

$$\frac{d}{dt} \dot{S} = 2 \sum_{ij} \sum_k \frac{\partial F_i}{\partial X_k} \frac{dX_k}{dt} L_{ij} F_j = 2 \sum_{ik} \frac{\partial F_i}{\partial X_k} J_k J_i. \quad (9.174)$$

L'ultima relazione segue dal fatto che  $J_k = dX_k/dt$  e dalla relazione  $\sum_j L_{ij} F_j = J_i$ .

D'altra parte

$$\frac{\partial F_i}{\partial X_k} = \frac{\partial}{\partial X_k} \left( \frac{\partial S}{\partial X_i} - \frac{\partial S^{(r)}}{\partial X_i^{(r)}} \right) = \frac{\partial^2 S}{\partial X_k \partial X_i}, \quad (9.175)$$

poiché il secondo termine (relativo alla riserva) non dipende da  $X_i$ . Quindi

$$\frac{d\dot{S}}{dt} = 2 \sum_{ik} \frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_k} J_i J_k. \quad (9.176)$$

Le condizioni termodinamiche di convessità dell'entropia implicano che la forma quadratica

$$\sum_{ij} \frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_j} \xi_i \xi_j \quad (9.177)$$

è *definita negativa*, cioè è negativa per ogni vettore  $(\xi_i)$  non nullo. Otteniamo così (ponendo i flussi  $J_i$  al posto del generico vettore  $\xi_i$ )

$$\frac{d\dot{S}}{dt} \leq 0. \quad (9.178)$$

Quindi, in regime lineare, la produzione di entropia *diminuisce* durante l'evoluzione del sistema.

Consideriamo adesso un sistema che sia *mantenuto* fuori dall'equilibrio. Un primo caso è quello in cui si mantiene fissata e diversa da zero un'affinità  $F_i$ , mentre le altre sono libere di cambiare. Allora il teorema della minima produzione d'entropia dice semplicemente che lo stato stazionario viene raggiunto quando gli altri flussi  $J_k$ , con  $k \neq i$ , si annullano. In effetti, poiché  $\dot{S} = \sum_{ij} L_{ij} F_i F_j$ , si ha

$$\left. \frac{\partial \dot{S}}{\partial X_k} \right)_X = 2 \sum_j L_{kj} F_j = J_k, \quad (9.179)$$

otteniamo  $\partial \dot{S} / \partial X_k = 0$  per  $J_k = 0$  ( $k \neq i$ ).

Un caso più interessante si ottiene se il sistema è in contatto con *due* riserve (o più), che indicheremo con (1) e (2). La produzione d'entropia può allora essere scritta

$$\dot{S} = \sum_i \left( \frac{\partial S}{\partial X_i} \frac{dX_i}{dt} + \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_i^{(1)}} \frac{dX_i^{(1)}}{dt} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial X_i^{(2)}} \frac{dX_i^{(2)}}{dt} \right). \quad (9.180)$$

Se la dimensione del sistema è piccola, la variazione della variabile  $X_i$  del sistema è trascurabile rispetto a quelle delle riserve, e si ottiene

$$\dot{S} = \sum_i \left( \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_i^{(1)}} \frac{dX_i^{(1)}}{dt} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial X_i^{(2)}} \frac{dX_i^{(2)}}{dt} \right) = \sum_i \left( \frac{\partial S^{(2)}}{\partial X_i^{(2)}} - \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_i^{(1)}} \right) \frac{dX_i^{(2)}}{dt}, \quad (9.181)$$

dove abbiamo sfruttato il fatto che, se  $dX_i/dt$  è trascurabile,

$$\frac{dX_i^{(1)}}{dt} = - \frac{dX_i^{(2)}}{dt}. \quad (9.182)$$

In questa situazione, è naturale definire il flusso  $\mathcal{J}_i$  che *attraversa* il sistema

$$\mathcal{J}_i = - \frac{dX_i^{(1)}}{dt} = \frac{dX_i^{(2)}}{dt}. \quad (9.183)$$

L'affinità corrispondente è data da

$$\mathcal{F}_i = \frac{\partial S^{(2)}}{\partial X_i^{(2)}} - \frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_i^{(1)}}, \quad (9.184)$$

e corrisponde quindi alla *differenza* fra le affinità nei riguardi delle due sorgenti. La produzione d'entropia assume quindi la forma abituale:

$$\dot{S} = \sum_i \mathcal{F}_i \mathcal{J}_i. \quad (9.185)$$

È possibile applicare a questa situazione gli argomenti precedenti, ottenendo in particolare il risultato che la produzione d'entropia  $\dot{S}$  diminuisce con l'evolvere del sistema. Tuttavia, nel caso presente, il sistema non può raggiungere l'equilibrio (almeno finché le affinità  $\mathcal{F}_i$  vengono mantenute diverse da zero) ma raggiunge piuttosto uno stato stazionario, caratterizzato da valori non nulli delle correnti  $\mathcal{J}_i$ .

Abbiamo così ottenuto in generale il principio variazionale:

Lo stato stazionario di non equilibrio raggiunto dal sistema in regime lineare corrisponde al minimo valore della produzione d'entropia  $\dot{S}$  compatibile con i vincoli imposti al sistema.

## 14 Un'applicazione

In questo paragrafo, mostriamo una semplice applicazione delle relazioni di reciprocità di Onsager. Consideriamo due recipienti contenenti gas, posti a contatto attraverso una parete che permette lo scambio molto lento di gas dall'uno all'altro recipiente tramite un setto poroso (o semplicemente un piccolo foro). Evidentemente lo scambio di materia comporta anche uno scambio di energia interna. Fissando l'attenzione sul primo recipiente

(che considereremo “sistema”) potremo scrivere le espressioni delle affinità  $F_E$ , associata all’energia interna, e  $F_N$ , associato al numero di particelle:

$$F_E = \frac{\partial S}{\partial E} - \frac{\partial S^{(r)}}{\partial E^{(r)}} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T^{(r)}}; \quad F_N = \frac{\partial S}{\partial N} - \frac{\partial S^{(r)}}{\partial N^{(r)}} = -\frac{\mu}{T} + \frac{\mu^{(r)}}{T^{(r)}}. \quad (9.186)$$

I flussi corrispondenti sono ovviamente

$$J_E = \frac{dE}{dt}; \quad J_N = \frac{dN}{dt}. \quad (9.187)$$

Possiamo scrivere le relazioni fenomenologiche lineari fra affinità e flussi nella forma

$$J_E = L_{EE}F_E + L_{EN}F_N; \quad (9.188)$$

$$J_N = L_{NE}F_E + L_{NN}F_N. \quad (9.189)$$

La termodinamica e le relazioni di Onsager implicano

$$\begin{aligned} L_{EE} > 0; & \quad L_{NN} > 0; \\ L_{NE} = L_{EN}; & \quad L_{EE}L_{NN} - L_{NE}L_{EN} > 0. \end{aligned} \quad (9.190)$$

Consideriamo adesso due situazioni:

**Effetto meccanocalorico:** i due recipienti sono alla stessa temperatura (ma non alla stessa pressione), e quindi  $F_E = 0$ . Il flusso di calore fra i due recipienti è dato da

$$J_E = L_{EN}F_N = -L_{EN}\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right), \quad (9.191)$$

mentre il flusso di particelle è dato da

$$J_N = -L_{NN}F_N. \quad (9.192)$$

Il rapporto fra i due flussi è dato da

$$J_E/J_N = L_{EN}/L_{NN}. \quad (9.193)$$

**Effetto termomeccanico:** il flusso di materia fra i due recipienti si annulla:  $J_N = 0$ . Questo implica una relazione fra le affinità in temperatura e in numero di particelle:

$$L_{NE}\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = L_{NN}\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right). \quad (9.194)$$

Il rapporto fra le due affinità è quindi

$$\left[\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) / \Delta\left(\frac{1}{T}\right)\right] = \frac{L_{NE}}{L_{NN}} = \frac{L_{EN}}{L_{NN}}, \quad (9.195)$$

dove l’ultima relazione discende dalle relazioni di reciprocità di Onsager.

Il rapporto fra i flussi nel primo caso è uguale al rapporto fra le affinità nel secondo caso. Vediamo quindi come le relazioni di reciprocità di Onsager possano mettere in relazione fenomeni apparentemente molto diversi.

Per rendere più esplicita questa relazione, esprimiamo l'affinità  $F_N$  in termini della differenza di pressione. Per l'equazione di Gibbs-Duhem si ha

$$d\mu = -sdT + \frac{1}{\rho}dp, \quad (9.196)$$

dove  $s$  è l'entropia per particella e  $\rho = N/V$  la densità numerica di particelle. Per differenze di temperatura e di pressione non troppo grandi abbiamo così:

$$F_E = \Delta \left( \frac{1}{T} \right) \simeq -\frac{\Delta T}{T^2}; \quad (9.197)$$

$$F_N = -\Delta \left( \frac{\mu}{T} \right) \simeq -\frac{\Delta\mu}{T} + \mu \frac{\Delta T}{T^2} = -\frac{h}{T^2}\Delta T + \frac{1}{\rho T}\Delta p, \quad (9.198)$$

dove  $h = \mu + Ts$  è l'entalpia per particella. Quindi il rapporto fra differenza di temperatura e differenza di pressione nell'effetto meccanocalorico soddisfa la relazione

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \left( h - \frac{L_{EN}}{L_{NN}} \right) \frac{\rho}{T}. \quad (9.199)$$

Consideriamo ora il caso in cui il contatto fra i due recipienti è assicurato da un piccolo foro, molto più piccolo del cammino libero medio del gas. In questo caso una particella passa dall'uno all'altro recipiente conservando la stessa quantità di moto che aveva nel recipiente da cui proviene, poiché non ci sono urti che le permettano di riequilibrare al passaggio. Un esperimento di questo tipo è detto **gas di Knudsen**. Se la sezione del foro è  $A$ , il numero  $dN$  di particelle animate da velocità  $\mathbf{v}$  che escono dal primo recipiente attraverso di esso nell'unità di tempo è dato da

$$dN(\mathbf{v}) = \rho A f(\mathbf{v}) \theta(v_x) v_x d\mathbf{v}, \quad (9.200)$$

dove abbiamo supposto che il foro sia parallelo al piano  $(yz)$  e che le particelle, per uscirne, debbano muoversi nel senso delle  $x$  crescenti. In questa equazione,  $f(\mathbf{v})$  è la distribuzione di Maxwell:

$$f(\mathbf{v}) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right). \quad (9.201)$$

Fissiamo il modulo  $v$  della velocità e integriamo sulla sua direzione: otteniamo il numero  $dN(v)$  di particelle animate da velocità di modulo  $v$ :

$$dN(v) = \rho A \pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^3 \exp \left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv. \quad (9.202)$$

L'energia media di una particella che raggiunge il foro è data da

$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \left( \int dN(v) \frac{1}{2}mv^2 \right) / \left( \int dN(v) \right) = 2k_B T. \quad (9.203)$$

Quindi l'energia media trasferita (da sinistra a destra) per particella è  $2k_B T$ . Se le temperature dei due recipienti non differiscono di molto, il rapporto fra il flusso di energia e il flusso di particelle è quindi uguale a  $2k_B T$ . Otteniamo così

$$\frac{L_{EN}}{L_{NN}} = 2k_B T. \quad (9.204)$$

## Lecture consigliate

Questo capitolo deve molto della sua struttura all'esposizione che si trova nel capitolo 8 di D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics* (Oxford: Oxford University Press, 1987). La teoria della risposta lineare e il collegamento con le funzioni di correlazione sono esposte in maniera eccellente in D. Forster, *Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry, and Correlation Functions* (Reading (Mass.): Benjamin, 1975). È anche utile consultare L. E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics* (Austin: University of Texas Press, 1980), e R. Kubo, M. Toda e N. Hashitsume, *Statistical Physics II* (Berlin: Springer, 1985). Invito tutti a leggere gli articoli originali di Einstein sulla teoria del moto browniano, ristampati in A. Einstein, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement* (New York: Dover, 1956) (il primo articolo è stato tradotto in italiano in A. Einstein, *Opere scelte* (Torino: Bollati Boringhieri, 1988), pag. 136).

## Bibliografia

- [Gard83] C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods* (Berlin: Springer, 1983).
- [Eins56] A. Einstein, *Investigations on the Theory of Brownian Movement* (New York: Dover, 1956), in particolare i saggi I e II.
- [Kubo85] R. Kubo, M. Toda e N. Hashitsume, *Statistical Physics II, Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Berlin: Springer, 1985), in particolare pag. 69 e seguenti.
- [Mand75] B. Mandelbrot, *Les objets fractals: Forme, hasard et dimension* (Paris: Flammarion, 1975). Traduzione italiana: B. Mandelbrot, *Gli oggetti frattali* (Torino: Einaudi, 1987).
- [Perr13] J. Perrin, *Les Atomes* (Paris: Alcan, 1913).