Relazioni di fluttuazione

L. P.

1 giugno 2014

1 Catena di Markov in tempo continuo

In queste note considereremo dei sistemi piccoli, descritti mediante delle coordinate collettive. Supporremo anzi che un determinato sistema si possa trovare in un numero finito di *stati mesoscopici*, identificati da un'etichetta con valori interi tra, diciamo 1 e q, a cui è associata una **probabilità d'equilibrio** p_i^{eq} definita da

$$p_i^{\mathrm{eq}} = \frac{\mathrm{e}^{-U_i/k_{\mathrm{B}}T}}{Z}, \tag{1}$$

dove T è la temperatura della riserva (r) di calore con cui il sistema (s) è in contatto. Supporremo inoltre che l'"energia" U_i dipenda da un certo numero di parametri, indicati collettivamente con λ. La funzione di partizione Z viene quindi a dipendere da λ:

$$Z(\lambda) = \sum_i \mathrm{e}^{-U_i(\lambda)/k_{\mathrm{B}}T} = \mathrm{e}^{-F(\lambda)/k_{\mathrm{B}}T}. \tag{2}$$

Buona parte dei risultati che otterremo rimangono validi anche se si considerano sistemi meccanici in contatto con serbatoi di calore stocastici o deterministici (tipo Nosé-Hoover) o descritti mediante il moto Browniano generalizzato.

Il sistema si trova abitualmente in un certo stato i ($i \in \{1, 2, \ldots, q\}$) e subisce di tanto in tanto delle transizioni. Indichiamo con $W_{ij}\,\mathrm{d}t$ la probabilità che avvenga la transizione $j \longrightarrow i$ nell'intervallo di tempo di durata infinitesima $\mathrm{d}t$. In generale, i tassi di transizione W_{ij} dipenderanno da λ.

Le probabilità $p_i(t)$ che il sistema si trovi nello stato i all'istante t soddisfano la **master equation**

$$\frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t} = {\sum_{j\,(\neq i)}}' \left[W_{ij}p_j - W_{ji}p_i\right] = {\sum_{j\,(\neq i)}}' W_{ij}p_j - r_i p_i, \qquad \forall i, \tag{3}$$

dove abbiamo definito

$$r_i = {\sum_{j\,(\neq i)}}' W_{ji}, \qquad \forall i. \tag{4}$$

Lo stato d'equilibrio p_i^{eq} soddisfa la relazione

$${\sum_{j\,(\neq i)}}' W_{ij}p_j^{\mathrm{eq}} = r_i p_i, \qquad \forall i. \tag{5}$$

Questa relazione è soddisfatta se p_i^{eq} soddisfa la relazione di **bilancio dettagliato**

$$W_{ij}p_j^{\mathrm{eq}} = W_{ji}p_i^{\mathrm{eq}}, \qquad \forall i, j. \tag{6}$$

Questa relazione implica in particolare che W_{ij} e W_{ji} o si annullano entrambe o sono entrambe non nulle. In questo secondo caso si deve avere

$$\frac{W_{ij}}{W_{ji}} = \mathrm{e}^{-(U_i - U_j)/k_{\mathrm{B}}T}. \tag{7}$$

Consideriamo una transizione $j \longrightarrow i$. Poiché U cambia, questa transizione può avvenire solo perché la riserva (r) cede una quantità di energia $Q_{ij} = U_i - U_j$ (positiva o negativa). Poiché la riserva è all'equilibrio alla temperatura T, questo implica che la sua entropia è cambiata di una quantità $\Delta S^{(\mathrm{r})}_{ij} = -Q_{ij}/T$. Se la dinamica del sistema soddisfa il bilancio dettagliato, avremo quindi

$$\boxed{\frac{W_{ij}}{W_{ji}} = \mathrm{e}^{\Delta S^{(\mathrm{r})}_{ij}/k_{\mathrm{B}}}} \tag{8}$$

Supporremo che questa relazione valga in generale. In questo modo le probabilità di transizione sono collegate alla variazione d'entropia della riserva e, come vedremo, alla produzione d'entropia. Per semplificare le formule porremo d'ora in poi la costante di Boltzmann uguale a 1.

2 Relazione di Crooks

Consideriamo l'evoluzione del sistema in un intervallo di tempo da $t = 0$ a $t = \mathcal{T}$, in cui il sistema può essere manipolato imponendo un **protocollo** $\lambda = (\lambda(t))$. Partendo dallo stato x_0 per $t = 0$, all'istante t_k ($t_{k-1} < t_k < t_{k+1}$) avremo la transizione $x_{k-1} \longrightarrow x_k$. Supponiamo che l'ultima transizione avvenga a t_n, con $t_n < \mathcal{T}$. Quindi la storia seguita dal sistema è definita dalla traiettoria $X = (x_0, (x_1, t_1), \ldots, (x_n, t_n), \mathcal{T})$. La probabilità $P_\lambda(X \mid x_0)$ della traiettoria X dato lo stato iniziale x_0 è data da

$$P_\lambda(X \mid x_0) = \mathcal{U}_{x_n}(\mathcal{T}, t_n) W_{x_n x_{n-1}}(t_n) \mathcal{U}_{x_{n-1}}(t_n, t_{n-1}) \cdots \mathcal{U}_{x_1}(t_2, t_1) W_{x_1 x_0}(t_1) \mathcal{U}_{x_0}(t_1, 0), \tag{9}$$

dove

$$\mathcal{U}_i(t, t_0) = \exp\left[-\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' \; r_i(t')\right]. \tag{10}$$

In questa equazione $r_i(t)$ dipende da t tramite il protocollo $\lambda(t)$. Analogamente $W_{ij}(t)$ dipende da t tramite li protocollo $\lambda(t)$: $W_{ij}(t) = W\left(lambda(t)\right)$. Definiamo ora la **traiettoria inversa** $\overline{X}$ mediante la

$$\overline{X} = (x_n, (x_{n-1}, \mathcal{T} - t_n), \ldots, (x_1, \mathcal{T} - t_1), \mathcal{T}). \tag{11}$$

Il **protocollo inverso** $\overline{\lambda}$ è definito in maniera analoga:

$$\overline{\lambda}(t) = \lambda(\mathcal{T} - t). \tag{12}$$

Definiamo anche $\overline{W_{ij}(t)} = W_{ij}(\overline{\lambda(t)}) = W_{ij}(\lambda(\mathcal{T} - t))$. e

$$\overline{\mathcal{U}}_i(t, t_0) = \exp\left[-\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' \; \overline{r}_i(t')\right], \tag{13}$$

dove $\overline{r}_i(t)$ dipende da t tramite il protocollo inverso $\overline{\lambda}$. Si ha allora

$$\overline{\mathcal{U}}_i(t, t_0) = \mathcal{U}_i(\mathcal{T} - t_0, \mathcal{T} - t), \qquad \forall i. \tag{14}$$

Ora, si ha evidentemente

$$
\begin{aligned}
P_{\overline{\lambda}}(\overline{X}) &= \overline{\mathcal{U}}_{x_0}(\mathcal{T},\mathcal{T}-t_1)\overline{W}_{x_0x_1}(\mathcal{T}-t_1)\overline{\mathcal{U}}_{x_1}(\mathcal{T}-t_1,\mathcal{T}-t_2)\cdots \\
&\qquad \times \overline{\mathcal{U}}_{x_{n-1}}(\mathcal{T}-t_{n-1},t_n)\overline{W}_{x_{n-1}x_n}(\mathcal{T}-t_n)\overline{\mathcal{U}}_{x_n}(\mathcal{T}-t_n,0) \\
&= \mathcal{U}_{x_n}(\mathcal{T},t_n)W_{x_{n-1}x_n}(t_n)\mathcal{U}_{x_{n-1}}(t_n,t_{n-1})\cdots\mathcal{U}_{x_1}(t_2,t_1)W_{x_0x_1}(t_1)\mathcal{U}_{x_0}(t_1,0),
\end{aligned}
\tag{15}
$$

dove abbiamo sfruttato le simmetrie $\overline{W}_{ij}(\mathcal{T}-t) = W_{ij}(t)$ e $\overline{\mathcal{U}}_i(\mathcal{T}-t_0,\mathcal{T}-t) = \mathcal{U}_i(t,t_0)$. Otteniamo quindi

$$
\frac{P_\lambda(X \mid x_0)}{P_{\overline{\lambda}}(\overline{X} \mid x_n)} = \frac{W_{x_nx_{n-1}}(t_n)\cdots W_{x_1x_0}(t_1)}{W_{x_{n-1}x_n(t_n)}\cdots W_{x_0x_1}(t_1)}. \tag{16}
$$

Tenendo conto della (8) otteniamo così

$$
\boxed{\frac{P_\lambda(X \mid x_0)}{P_{\overline{\lambda}}(\overline{X} \mid x_n)} = \mathrm{e}^{\Delta S^{(\mathrm{r})}(X)}} \tag{17}
$$

dove

$$
\Delta S^{(\mathrm{r})}(X) = \Delta S^{(\mathrm{r})}_{x_nx_{n-1}}(t_n) + \cdots + \Delta S^{(\mathrm{r})}_{x_1x_0}(t_1), \tag{18}
$$

è la variazione d'entropia della riserva associata alla traiettoria X del sistema. Questa relazione è chiamata **relazione di Crooks**.

3 Relazione di Jarzynski

Consideriamo un sistema in cui le $W_{ij}(\lambda)$ soddisfano il bilancio dettagliato, e che si trova inizialmente all'equilibrio con la distribuzione $p_i^{\mathrm{eq}}(\lambda_0)$. Immaginiamo di perturbare il sistema mediante un protocollo $\lambda(t)$. Possiamo allora mostrare che

$$
\boxed{\left\langle \mathrm{e}^{-\mathcal{W}(X)/T} \right\rangle = \mathrm{e}^{-\Delta F/T}} \tag{19}
$$

dove, abbiamo posto $t_{n+1} = \mathcal{T}$ e abbiamo definito

$$
\mathcal{W}(X) = \sum_{k=0}^{n} \int_{t_k}^{t_{k+1}} \mathrm{d}t\ \dot{\lambda}(t)\ \left.\frac{\partial U_{x_k}}{\partial \lambda}\right|_{\lambda=\lambda(t)}, \tag{20}
$$

che è chiamato il **lavoro di Jarzynski**, e in cui

$$
\Delta F = F(\lambda(\mathcal{T})) - F(\lambda(0)) = -k_{\mathrm{B}}T \log \frac{Z(\lambda(\mathcal{T}))}{Z(\lambda(0))}. \tag{21}
$$

Moltiplicando ambo i membri della relazione di Crooks per $p_i^{\mathrm{eq}}(0)/p_i^{\mathrm{eq}}(\mathcal{T})$ otteniamo a primo membro il rapporto fra $P_\lambda(X)$ e $P_{\overline{\lambda}}(\overline{X})$. Si ha quindi

$$
\frac{P_\lambda(X)}{P_{\overline{\lambda}}(\overline{X})} = \mathrm{e}^{\Delta S^{(\mathrm{r})}(X) - (U_{x_0}(0) - U_{x_n}(\mathcal{T}))/T} \frac{Z(\lambda(\mathcal{T}))}{Z(\lambda(0))}. \tag{22}
$$

Ma $\Delta S^{(\mathrm{r})} = -Q/T$, dove Q è il calore ricevuto dal sistema. Per la conservazione dell'energia si deve avere

$$
U_{x_n}(\mathcal{T}) - U_{x_0}(0) = Q + \mathcal{W}, \tag{23}
$$

dove $\mathcal{W}$, definito in (20), è la variazione dell'energia del sistema dovuta alla variazione di λ. Quindi

$$\frac{P_\lambda(X)}{P_{\overline{\lambda}}(\overline{X})} = \mathrm{e}^{\mathcal{W}(X)/T} \frac{Z(\lambda(\mathcal{T}))}{Z(\lambda(0))}, \tag{24}$$

che corrisponde a

$$\mathrm{e}^{-\mathcal{W}(X)/T} P_\lambda(X) = P_{\overline{\lambda}}(\overline{X}) \frac{Z(\lambda(\mathcal{T}))}{Z(\lambda(0))}. \tag{25}$$

Sommando su tutti i possibili cammini X otteniamo la relazione di Jarzynski (19). Questa relazione permette di ottenere la quantità ΔF, che è una proprietà d'equilibrio, mediante degli esperimenti di non equilibrio:

$$\Delta F = -k_{\mathrm{B}} T \log \left\langle \mathrm{e}^{-\mathcal{W}/T} \right\rangle. \tag{26}$$

Se supponiamo che la manipolazione avvenga così lentamente che $\mathcal{W}$ concide con il suo valor medio termodinamico

$$\langle \mathcal{W}(X) \rangle = \int_0^{\mathcal{T}} \mathrm{d}t \; \dot{\lambda}(t) \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle, \tag{27}$$

(dove la media è valutata con la distribuzione d'equilibrio relativa al valore istantaneo $\lambda(t)$) otteniamo evidentemente

$$\Delta F = \langle \mathcal{W}(X) \rangle^{\mathrm{rev}}. \tag{28}$$

L'indice "rev" ci ricorda che il protocollo $\lambda(t)$ deve essere reversibile, deve cioè portare a una successione di stati d'equilibrio. Questo è il risultato usuale della termodinamica. D'altra parte, se il protocollo non è reversibile, a quasi reversibile, in modo che la distribuzione di $\mathcal{W}$ può essere approssimata da una gaussiana con media $\mathcal{W}_0$ e varianza σ^2, otteniamo

$$\left\langle \mathrm{e}^{-\mathcal{W}/T} \right\rangle = \mathcal{N} \int \mathrm{d}\mathcal{W} \; \mathrm{e}^{-\mathcal{W}/T - (\mathcal{W}-\mathcal{W}_0)^2/2\sigma^2} = \mathrm{e}^{\sigma^2/2T^2 - W_0/T}. \tag{29}$$

Quindi

$$W_0 = \Delta F + \frac{\sigma^2}{T}, \tag{30}$$

una relazione che collega il lavoro dissipato $W_0 - \Delta F$ alla varianza del lavoro stesso.

Notiamo una curiosa conseguenza della relazione di Crooks. È ragionevole domandarsi quale traiettoria X dia il massimo contributo al primo membro nella relazione di Jarzynski. Ora, a causa della relazione di Crooks, è facile vedere che se X corrisponde al massimo di $\mathrm{e}^{-\mathcal{W}/T} P_\lambda(X)$, la sua inversa temporale $\overline{X}$ corrisponde al massimo di $P_{\overline{\lambda}}(\overline{X})$! In altri termini, la traiettoria che contribuisce di più alla somma di Jarzynski è l'inversa temporale della traiettoria più probabile nella manipolazione inversa.

Perché si possa utilizzare effettivamente la relazione di Jarzynski per valutare ΔF fuori dall'equilibrio è necssario mettersi in condizioni tali per cui $\left\langle \mathrm{e}^{-\mathcal{W}/T} \right\rangle$ possa essere valutato bene. È chiaro che questa media sarà dominata da quelle traiettorie X relativamente rare per cui $\mathcal{W}$ è grande e negativo. Perché queste traiettorie siano realizzabili con un numero limitato di ripetizioni dell'esperimento conviene che il sistema che si considera non sia troppo grande. Conviene inoltre che la manipolazione non porti il sistema troppo lontano dall'equilibrio, per poter avere una buona statistica sulla distribuzione di $\mathcal{W}$. In pratica, se è possibile effettuare la manipolazione inversa $\overline{\lambda}$, può essere più conveniente sfruttare questa relazione, che è una conseguenza immediata della (24):

$$\frac{P_\lambda(\mathcal{W})}{P_{\overline{\lambda}}(-\mathcal{W})} = \mathrm{e}^{(\mathcal{W}-\Delta F)/T}. \tag{31}$$

Questo vuol dire che $P_\lambda(\mathcal{W}) = P_{\overline{\lambda}}(-\mathcal{W})$ quando $\mathcal{W} = \Delta F$. Quindi ΔF viene identificato come il valore di $\mathcal{W}$ per cui gli istogrammi di $P_\lambda(\mathcal{W})$ e di $P_{\overline{\lambda}}(-\mathcal{W})$ si incrociano.

4 Relazione di Seifert

Consideriamo adesso un caso un po' più generale, in cui non supponiamo che le W_{ij} soddisfino la relazione di bilancio dettagliato, né che il sistema si trovi all'equilibrio all'istante iniziale $t=0$. In questo caso, denotiamo con $(p_i^*(t))$ la soluzione della master equation, espressa in funzione del protocollo λ e della condizione iniziale $(p_i^0) = (p_i(t{=}0))$. Moltiplichiamo ambo i membri della relazione di Crooks per $p_{x_0}^0/p_{x_\mathcal{T}}^\mathcal{T}$, dove $(p_i^\mathcal{T}) = (p_i^*(t{=}\mathcal{T}))$. Abbiamo così

$$\frac{P_\lambda(X)}{P_{\overline{\lambda}}(\overline{X})} = \mathrm{e}^{\Delta S^{(\mathrm{r})}(X) - \Delta \log p^*}, \tag{32}$$

dove abbiamo definito

$$\Delta \log p^* = \log p_{x_n}^*(\mathcal{T}) - \log p_{x_0}^*(0). \tag{33}$$

D'altra parte, data la distribuzione di probabilità $p = (p_i)$ l'entropia di Shannon associata a questa distribuzione è data da

$$\mathcal{S}(p) = -\sum_i p_i \log p_i. \tag{34}$$

Possiamo considerare questa espressione come il valor medio (su p) di una *entropia fluttuante* $S_i = -\log p_i$, che può essere assegnata al sistema. Si avrà allora

$$-\Delta \log p^* = \Delta S. \tag{35}$$

Quindi avremo

$$\Delta S^{(\mathrm{r})} - \Delta \log p^* = \Delta S^{(\mathrm{r})} + \Delta S = \Delta S^{\mathrm{tot}}, \tag{36}$$

dove ΔS^{tot} è la variazione d'entropia totale del sistema e della riserva, e quindi coincide con la produzione d'entropia associata con il processo. Conseguentemente otteniamo

$$\mathrm{e}^{-\Delta S^{\mathrm{tot}}(X)} P_\lambda(X) = P_{\overline{\lambda}}(\overline{X}), \tag{37}$$

che è una **relazione di fluttuazione dettagliata** associata alla produzione d'entropia. Sommando su tutte le storie X otteniamo

$$\left\langle \mathrm{e}^{-\Delta S^{\mathrm{tot}}(X)} \right\rangle = 1. \tag{38}$$

Questa relazione integrata è nota come **relazione di Seifert**. Essa ha come corollario che la probabilità di ottenere una produzione totale d'entropia negativa non è nulla. Per la relazione di Jensen, beninteso, si ha

$$\left\langle \Delta S^{\mathrm{tot}} \right\rangle \geq 0. \tag{39}$$

5 Disuguaglianza di Clausius generalizzata e principio di Landauer

Consideriamo la relazione di Seifert da un altro punto di vista. Data la relazione

$$\mathrm{e}^{-\Delta S^{(\mathrm{r})}(X) + \Delta \log p} P_\lambda(X) = P_{\overline{\lambda}}(\overline{X}). \tag{40}$$

Ora, dato che

$$\left\langle -\log p \right\rangle_p = -\sum_i p_i \log p_i = I(p), \tag{41}$$

dove $I(p)$ è l'entropia di Shannon associata alla distribuzione di probbilità p, otteniamo

$$\left\langle \Delta S^{(\mathrm{r})} \right\rangle_\lambda + \Delta I \geq 0, \tag{42}$$

dove $\langle \dots \rangle_\lambda$ è la media associata alla manipolazione λ. Possiamo interpretare questa relazione come una **disuguaglianza di Clausius generalizzata**, in cui si tiene conto della variazione dell'entropia di Shannon del sistema (anche se esso è fuori dall'equilibrio all'inizio e alla fine della trasformazione). Si può ottenere da questa relazione un'espressione del **principio di Landauer**, che determina una quantità di lavoro dissipato associato con ogni trasformazione che "resetta" un registro di memoria. Supponiamo che il parametro λ assuma lo stesso valore all'inizio e alla fine della manipolazione, e che si abbia

$$\Delta \langle U_\lambda \rangle = 0. \tag{43}$$

Si ha allora, dalla conservazione dell'energia, tenendo conto del fatto che $\Delta S^{(\mathrm{r})} = -Q/T$, dove Q è il calore ceduto al sistema,

$$\left\langle \Delta S^{(\mathrm{r})} \right\rangle = -\frac{\langle Q \rangle}{T} = \frac{\langle \mathcal{W} \rangle}{T}. \tag{44}$$

Quindi

$$\langle \mathcal{W} \rangle \geq -T\,\Delta I. \tag{45}$$

Quindi per ridurre I è necessario dissipare una certa quantità di lavoro pari almeno a $-T\,\Delta I$.

6 Relazione di Gallavotti-Cohen

Consideriamo adesso un sistema che si trovi in uno stato stazionario fuori dall'equilibrio, descritto dalla distribuzione di probabilità p_i^*, che soddisfa la condizione

$$\sum_{j\,(\neq i)}{}' W_{ij} p_j^* - r_i p_i^* = 0, \qquad \forall i. \tag{46}$$

È da notare che perché lo stato stazionario sia fuori dall'equilibrio, i tassi di transizione W_{ij} *non soddisfano la proprietà di bilancio dettagliato.* Vogliamo adesso valutare la produzione di entropia durante un certo intervallo di tempo di lunghezza $\mathcal{T}$. Indicando con ΔS_i l'entropia prodotta dal sistema in questo intervallo, avremo

$$\Delta S_\mathrm{i} = \Delta S^{(\mathrm{r})} + \Delta S^{(\mathrm{s})}, \tag{47}$$

dove $\Delta S^{(\mathrm{r})}$ è la variazione dell'entropia della riserva e $\Delta S^{(\mathrm{s})}$ è quella del sistema. Se $\mathcal{T}$ è abbastanza grande, $\Delta S^{(\mathrm{r})}$ (che cresce con $\mathcal{T}$) sarà più grande di $\Delta S^{(\mathrm{s})}$, che rimane limitato. Questo giustifica fissare l'attenzione sul contributo di $\Delta S^{(\mathrm{r})}$. Tuttavia non è difficile tenere conto anche del contributo di $\Delta S^{(\mathrm{s})}$, che è importante negli esperimenti. In queste note, questo contributo sarà trascurato.

Indichiamo con S la variazione totale dell'entropia della riserva rispetto all'istante iniziale, e definiamo $P_i(S,t)$ la probabilità congiunta che il sistema si trovi in i, e S abbia un certo valore, all'istante t. Questa quantità può cambiare perché in un breve intervallo di durata $\mathrm{d}t$ il sistema può compiere una transizione $j \longrightarrow i$. A questa transizione si accompagna una variazione $\Delta S_{ij}^{(\mathrm{r})}$ dell'entropia della riserva. Otteniamo così la seguente equazione:

$$\frac{\mathrm{d}P_i}{\mathrm{d}t} = \sum_{j\,(\neq i)}{}' W_{ij} P_j(S - \Delta S_{ij}^{(\mathrm{r})}, t) - r_i P_i(S,t). \tag{48}$$

Il primo termine a secondo membro può essere scritto formalmente come segue:

$$\sum_{j\,(\neq i)}{}' W_{ij} P_j(S-\Delta S_{ij}^{(\mathrm{r})},t) = \sum_{j\,(\neq i)}{}' W_{ij} \mathrm{e}^{-\Delta S_{ij}^{(\mathrm{r})}\partial/\partial S} P_j(S,t), \tag{49}$$

mentre, ricordiamo,

$$\Delta S_{ij}^{(\mathrm{r})} = \log \frac{W_{ij}}{W_{ji}}. \tag{50}$$

Dato $P_i(S,t)$, possiamo definire la funzione generatrice

$$\Gamma_i(\gamma,t) = \int \mathrm{d}S\ \mathrm{e}^{-\gamma S}\, P_i(S,t). \tag{51}$$

Consideriamo l'espressione

$$\begin{aligned} \int \mathrm{d}S\ \mathrm{e}^{-\gamma S}\, \mathrm{e}^{-\Delta S\,\partial/\partial S} P_i(S,t) &= \int \mathrm{d}S\ \mathrm{e}^{-\gamma S} \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{1}{\ell!}\left(-\Delta S \frac{\partial}{\partial S}\right)^{\ell} P_i(S,t) \\ &= \int \mathrm{d}S\ \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{1}{\ell!}\left[\left(\Delta S \frac{\partial}{\partial S}\right)^{\ell} \mathrm{e}^{-\gamma S}\right] P_i(S,t) \\ &= \mathrm{e}^{-\gamma\,\Delta S}\Gamma_i(S,t), \end{aligned} \tag{52}$$

dove abbiamo sfruttato ripetute integrazioni per parti. Quindi $\Gamma_i(\gamma,t)$ soddisfa l'equazione differenziale

$$\frac{\partial \Gamma_i}{\partial t} = \sum_{j\,(\neq i)}{}' W_{ij}^{1-\gamma} W_{ji}^{\gamma} \Gamma_j - r_i \Gamma_i, \tag{53}$$

dove abbiamo sfruttato la relazione (50) ponendo

$$\mathrm{e}^{-\gamma\,\Delta S_{ij}^{(\mathrm{r})}} = \left(\frac{W_{ij}}{W_{ji}}\right)^{-\gamma}. \tag{54}$$

L'equazione di evoluzione (53) può formalmente essere espressa come segue:

$$\frac{\partial \mathsf{\Gamma}}{\partial t} = \mathsf{L}(\gamma)\mathsf{\Gamma}, \tag{55}$$

dove $\mathsf{\Gamma} = (\Gamma_i)$ e $\mathsf{L}(\gamma)$ è una matrice definita da

$$\mathsf{L}_{ij}(\gamma) = (1-\delta_{ij})\, W_{ij}^{1-\gamma} W_{ji}^{\gamma} - r_i \delta_{ij}. \tag{56}$$

La soluzione della (53) per $\mathcal{T}$ grande è data da

$$\mathsf{\Gamma}(\gamma,\mathcal{T}) \sim \mathrm{e}^{-\mathcal{T}\theta(\gamma)}, \tag{57}$$

dove $-\theta(\gamma)$ è l'autovalore massimo di $\mathsf{L}(\gamma)$.

Nota $\Gamma(\gamma) = \sum_i \Gamma_i(\gamma)$, possiamo ottenere la $P(S)$ valutando l'antitrasformata di Laplace di $\Gamma(\gamma)$:

$$P(S) = \int_{-\mathrm{i}\infty}^{+\mathrm{i}\infty} \mathrm{d}\gamma\ \mathrm{e}^{\gamma S}\Gamma(\gamma). \tag{58}$$

Se $\Gamma(\gamma)$ è della forma (57), ponendo $S = \mathcal{T}J$ otteniamo

$$P(\mathcal{T}J) = \int \mathrm{d}\gamma\ \mathrm{e}^{\gamma \mathcal{T}J - \mathcal{T}\theta(\gamma)} = \mathrm{e}^{\mathcal{T}(\gamma^* J - \theta(\gamma^*))}, \tag{59}$$

dove $\gamma^*(J)$ è definito da

$$\gamma^* J - \theta(\gamma^*) = \max_\gamma \left(\gamma J - \theta(\gamma)\right). \tag{60}$$

Si ha evidentemente

$$J = \left.\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\gamma}\right|_{\gamma^*}. \tag{61}$$

Quindi

$$P(\mathcal{T} J) \sim \mathrm{e}^{-\mathcal{T}\Psi(J)}, \tag{62}$$

dove $\Psi(J)$ è la trasformata di Legendre della $\theta(\gamma)$. Otteniamo così una **legge delle grandi deviazioni** per il tasso di produzione d'entropia J, che dice che la probabilità che tale tasso si scarti dal valore medio J_0 (corrispondente al minimo di $\Psi(J)$) decresce esponenzialmente con $\mathcal{T}$.

Notiamo adesso che

$$\mathsf{L}_{ij}(1-\gamma) = (1-\delta_{ij})\, W_{ji}^{1-\gamma} W_{ij}^{\gamma} - r_i \delta_{ij} = L_{ji}(\gamma), \tag{63}$$

ovvero che

$$\mathsf{L}(1-\gamma) = \mathsf{L}(\gamma)^{\mathsf{T}}, \tag{64}$$

dove $\mathsf{A}(\gamma)^{\mathsf{T}}$ è la matrice trasversa di A. Ora L^{T} e L hanno lo stesso spettro. Quindi

$$\theta(1-\gamma) = \theta(\gamma). \tag{65}$$

Si ha allora $\gamma^*(-J) = 1 - \gamma^*(J)$ e quindi $\Psi(-J) = J + \Psi(J)$. Questo implica la **simmetria di Gallavotti-Cohen**:

$$\boxed{\frac{P(\mathcal{T} J)}{P(-\mathcal{T} J)} = \mathrm{e}^{\mathcal{T} J}} \tag{66}$$

In particolare, su tempi finiti, la probabilità di avere una produzione d'entropia netta *negativa* non si annulla (anche se diminuisce esponenzialmente con $\mathcal{T}$).