

# Teorema della Fluttuazione

## Teoria e Applicazioni

# Teorema della Fluttuazione

Il teorema della fluttuazione serve a spiegare il passaggio tra le dinamiche microscopiche e quelle macroscopiche inizialmente incompatibili.

Sappiamo che le dinamiche microscopiche sono regolate dalle leggi di Newton, reversibili nel tempo e deterministiche.

Nel passaggio al macroscopico si perde la descrizione deterministica del sistema e si utilizzano delle diverse grandezze per descrivere il sistema (volume, pressione, temperatura) e valgono leggi come la seconda della termodinamica che non ha corrispondente in visione microscopica.

# Teoremi

Esistono diversi teoremi che mostrano il discrimine su scale temporali tra la descrizione microscopica e macroscopica. Questi partono da assunzioni diverse come:

- Sistema inizialmente in equilibrio  $\Gamma_0$  con distribuzione iniziale nota (Evans Searles FT)
  - Sistema portato dall'equilibrio in una fase transitoria (TFT)
  - Sistema in stato stazionario fuori dall'equilibrio (SSFT)
- La probabilità delle diverse traiettorie tra due posizioni di equilibrio  $\Gamma_0$  e  $\Gamma_t$  (Crooks).
- La dinamica del sistema sia “iperbolica” (uguale numero di direzioni che si contraggono e si estendono) (Gallavotti)

## Ipotesi e Definizioni (alla Evans Searles)

Le ipotesi del teorema di Evans Searles sono:

- Il sistema è ergodicamente consistente con la funzione di distribuzione iniziale  $f(\Gamma^*) \neq 0$
- $f(\Gamma, 0) = f(\Gamma^*, 0)$   $\Gamma = (\mathbf{p}, \mathbf{x}) \quad \Gamma^* = (-\mathbf{p}, \mathbf{x})$
- Le dinamiche deterministiche sono microscopicamente reversibili

Definiamo  $\Omega_t(\Gamma)$  la funzione di dissipazione

## Teorema 2: Enunciato

Il teorema della fluttuazione enuncia che il rapporto tra la probabilità che la funzione valga  $A$  o  $-A$  decresce come l'esponenziale di  $A$

$$\frac{P(\Omega_t = -A)}{P(\Omega_t = A)} = e^{-A}$$

Si può alternativamente riformulare la versione mediata su “grana grossa” come il rapporto tra le probabilità tra le traiettorie e le antitraziettorie decresce con il valor medio dell'esponenziale del valore della funzione di dissipazione.

$$\frac{P(\Omega_t < 0)}{P(\Omega_t > 0)} = \langle e^{-\frac{1}{t} \int_0^t dt' \Omega(t')} \rangle_{\Omega_t > 0}$$

Che mostra il limite tra la reversibilità microscopica e l'irreversibilità macroscopica e come al crescere del tempo la probabilità delle antitraziettorie va svanendo.

## Teorema 3: Stati stazionari

Possiamo passare dalla descrizione della funzione di dissipazione per stati stazionari che richiede il passaggio al limite per tempi lunghi. Noto il tempo di rilassamento del sistema  $\tau$  possiamo dividere la funzione di dissipazione in

$$\Omega_t = \int_0^\tau ds \Omega(s) + \int_\tau^t ds \Omega(s) \simeq \Omega_t^{ss} + O(\tau)$$

e vedere che nella versione mediata sul tempo

$$\bar{\Omega}_t = \bar{\Omega}_t^{ss} + O\left(\frac{\tau}{t}\right)$$

è piccolo l'errore se confondiamo le due funzioni per tempi lunghi

# Prove Sperimentali

Esistono diverse prove sperimentali che si prefiggono di dimostrare il teorema della fluttuazione

- Calcolo della dissipazione o del lavoro in una particella in un liquido trasportata da una trappola ottica (SSFT) (Wang)
- Calcolo della dissipazione di una particella in uno stato transitori al cambio repentino o lineare della costante elastica della trappola ottica (TFT) (Carberry)
- Lavoro di raggomitolo di una catena ibrida di DNA-RNA (Liphardt)

Numerosi studi su nanomacchine e sistemi biologici

# Verifica Sperimentale

Nel verifica del teorema della fluttuazione di uno stato stazionario vengono utilizzati:

- Una particella con indice di rifrazione maggiore di quella del mezzo che possa venir intrappolata da un sistema di laser
- Un bagno termico che comporterà una diffusione di tipo browniano alla particella

La trappola ottica rappresenta un potenziale armonico come forza esterna al sistema.



# Variabili del sistema

L'hamiltoniana del sistema è:

$$H(\mathbf{\Gamma}_t) = \mathcal{E}_k(\mathbf{p}_t) + \mathcal{E}_{el}(\mathbf{x}) + \mathcal{E}_{int}(\mathbf{x})$$

dove:

$$\mathcal{E}_k(\mathbf{p}_t) = p^2(t)/(2m)$$

$$\mathcal{E}_{el}(\mathbf{x}_t) = \frac{1}{2} k_{el}(\mathbf{x}(t) - \mathbf{v}_{trap}t)^2$$

$$\mathcal{E}_{int}(\mathbf{x}_t) = \mathcal{E} - \mathcal{E}_{kin}(\mathbf{p}_t)$$

La funzione di dissipazione è:

$$\Omega_t(\mathbf{\Gamma}) = -\frac{1}{k_B T} \int_0^t dt' \mathbf{J} \mathbf{F}_{est} V = \frac{1}{k_B T} \int_0^t dt' \mathbf{f}_{trap} \mathbf{v}_{trap}$$

dove  $\mathbf{f}_{trap} = -\partial_{\mathbf{x}} \mathcal{E}_{el}$

# Funzione di Dissipazione

Dalla definizione di funzione di dissipazione e della probabilità

$$P(\delta V(\Gamma_t)) := f(\Gamma_t) \delta V(\Gamma_t)$$

$$\Omega_t(\Gamma) := \ln \left( \frac{P(\delta V(\Gamma_t))}{P(\delta V(\Gamma_t^*))} \right) = \ln \left( \frac{e^{-\beta H(\Gamma_t)}}{e^{-\beta H(\Gamma_t^*)}} \cdot \frac{\delta V(\Gamma_t)}{\delta V(\Gamma_t^*)} \right)$$

dove abbiamo implicato che per un sistema deterministico il volume dello spazio delle fasi si conservi  $\delta V(\Gamma_t) = \delta V(\Gamma_0)$ . Utilizzando inoltre  $\Gamma_0^* = \Gamma_t$

$$\beta(H(\Gamma_t) - H(\Gamma_0)) = \beta \int_0^t ds \left( d_s \mathcal{E}_k + d_s \mathcal{E}_{int} + d_s \mathcal{E}_{el} \right) = \beta \int_0^t ds \mathbf{f}_{trap} \cdot \mathbf{v}_{trap}$$

dove abbiamo usato la conservazione dell'energia per i potenziali cinetici e d'interazione termostatati dall'ambiente

$$\mathbf{f}_{trap}(s) := -k_{el}(\mathbf{x}(s) - \mathbf{v}_{trap}s)$$

# Approccio alla Langevin

Scriviamo l'equazione del moto introducendo un rumore gaussiano stocastico che rappresenti gli urti tra le particelle:

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{v}(t) \quad \dot{\mathbf{v}}(t) = -\frac{\gamma}{m}\mathbf{v}(t) + \frac{k_{el}(\mathbf{x} - \mathbf{v}_{trap}t)}{m} + \frac{\mathbf{f}_g(t)}{m}$$

O la versione in approssimazione sovrasmorzata:

$$\dot{\mathbf{x}} = -\frac{\mathbf{x}}{\tau} + \frac{\mathbf{f}_g(t)}{\gamma} \quad \mathbf{x} = \mathbf{x}' + \mathbf{v}_{trap}(t - \tau)$$

La soluzione di queste equazioni fornirà gli elementi per una simulazione di dinamica molecolare alla Langevin

# Dati Sperimentali

Nella simulazione vengono utilizzati i seguenti dati:

$$m = 3.1e^{-16} [Kg] \quad \gamma = 2.01e^{-14} [Pa/s]$$

$$k_{el} = 0.48e^{-12} [N/m] \quad v_{ott} = 0.29e^{-6} [m/s]$$

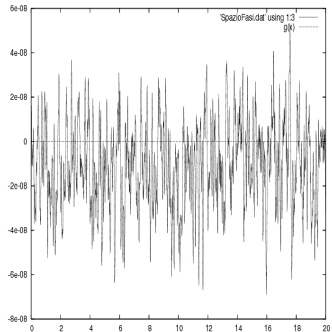
$$\langle f_g(t)f_g(t') \rangle = \frac{1}{\gamma} 2k_B T \delta(t - t') \quad \Delta t = 1e^{-3} [s]$$

Verranno creati circa 20000 eventi per riportarsi nelle condizioni dell'esperimento ovvero 20[s]. Il tempo di rilassamento del sistema è stimato da  $\tau := \gamma/k_{el} \simeq 120[ms]$ . Il tempo di misura sperimentale e quindi il passo di campionamento della simulazione è di 1[ms]

# Simulazione

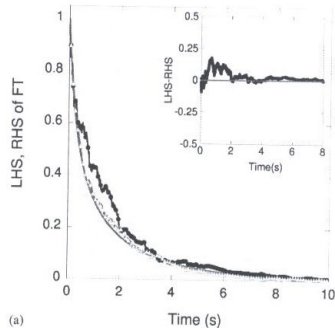
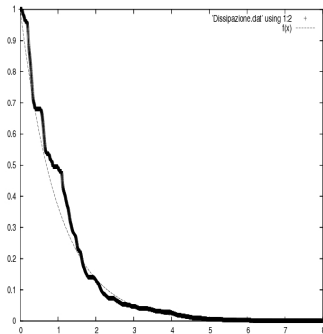
## Fluttuazione quadratica della particella rispetto alla trappola

Come si pu'ò vedere dalla figura la forza della trappola è stata creata in modo che fosse comparabile con il rumore browniano



# Confronto tra i dati sperimentali e la simulazione

Nella seguente simulazione si è calcolato l'esponente della funzione di dissipazione e la si è confrontata con i dati sperimentali forniti dall'articolo



(a)

# Conclusioni

Il teorema della fluttuazione pur non mostrando un chiaro discrimine temporale tra reversibilità microscopica e irreversibilità macroscopica, che è una particolarità dello specifico sistema, mostra che è effettivamente possibile su nanoscale osservare delle antitraiettorie che in sistemi macroscopici violerebbero il secondo principio della termodinamica. Wang chiama queste traiettorie a “consumo di Entropia” e sperimentalmente, anche su tempi di 2 – 3[s], è stato in grado di osservarle.

# Prospettive

Altre prove sperimentali supportano il teorema della fluttuazione e mostrano una fisica diversa su scale mesoscopiche da quelle micro e macro.

L'interesse è ora di indagare e conoscere se nel mondo biologico venga fatto l'uso di queste antitraiettorie dalle cosiddette nanomacchine.



# Appendici

# Dimostrazione del Evans Searles FT

In termini microscopici la probabilità differenziale di due infinitesimi volumi deve essere uguale  $dP(d\mathbf{\Gamma}_0, 0) = dP(d\mathbf{\Gamma}_t, t)$  o nei termini della distribuzione di probabilità  $P(d\mathbf{\Gamma}, t) = f(\mathbf{\Gamma}, t)\delta V(\mathbf{\Gamma}_t)$ .

$$\frac{\delta V(\mathbf{\Gamma}_t)}{\delta V(\mathbf{\Gamma}_0)} = \left| \frac{d\mathbf{\Gamma}_t}{d\mathbf{\Gamma}_0} \right| = e^{\int_0^t \Lambda(\mathbf{\Gamma}, t') dt'}$$

$|d_{\mathbf{\Gamma}_0} \mathbf{\Gamma}_t|$  è la Jacobiana della trasformazione tra l'inizio  $t' = 0$  e la fine delle traiettorie  $t' = t$ , e  $\Lambda(\mathbf{\Gamma}, t') = \partial_{\mathbf{\Gamma}_{t'}} d_{t'} \mathbf{\Gamma}_{t'} dt'$  è il fattore di compressione dello spazio delle fasi.

## Dimostrazione 2: Generalità

Le equazioni di Hamilton nella forma generale sono:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}} &= \partial_{\mathbf{p}}H(\boldsymbol{\Gamma}, t') + C(\boldsymbol{\Gamma})\mathbf{F}_{est}(t') \\ \dot{\mathbf{p}} &= -\partial_{\mathbf{x}}H(\boldsymbol{\Gamma}, t') + D(\boldsymbol{\Gamma})\mathbf{F}_{est}(t') - \alpha(\boldsymbol{\Gamma})S\mathbf{p}\end{aligned}$$

La potenza del sistema è:

$$\begin{aligned}\dot{L}(\boldsymbol{\Gamma}, t') &= \dot{H}(\boldsymbol{\Gamma}, t') - \dot{Q}(\boldsymbol{\Gamma}, t) = \dot{\lambda}\partial_{\lambda}H(\boldsymbol{\Gamma}, t') + \dot{\mathbf{x}}\partial_{\mathbf{x}}H + \dot{\mathbf{p}}\partial_{\mathbf{p}}H - \dot{Q}(\boldsymbol{\Gamma}, t') \\ &= \dot{\lambda}\partial_{\lambda}\mathcal{E}_{pot}(\mathbf{x}, \lambda(t')) - V\mathbf{J}\mathbf{F}_{est}(t') - k_B T\Lambda(\boldsymbol{\Gamma}, t')\end{aligned}$$

dove  $\lambda$  è un qualche parametro che può nel tempo cambiare la forma del potenziale e  $F_{est}$  è una forza esterna anch'essa dipendente dal tempo e  $C$  e  $D$  rappresentano l'accoppiamento con il campo esterno mentre  $\alpha(\boldsymbol{\Gamma})$  e la matrice diagonale  $S$  mostrano quali componenti del sistema vengono termostatati.

## Dimostrazione 3:

Dall' equazione di Liouville per la distribuzione di probabilità  $f(\Gamma, t')$ :

$$\left(\partial_{t'} + \dot{\mathbf{x}}\partial_{\mathbf{x}} + \dot{\mathbf{p}}\partial_{\mathbf{p}}\right)f(\Gamma, t') = -f(\Gamma, t)\Lambda(\Gamma, t')$$

che è riscrivibile nella forma

$$d_{t'}\ln f(\Gamma, t') = -\Lambda(\Gamma, t')$$

e otteniamo infine:

$$f(\Gamma, t) = f(\Gamma_0, 0)e^{-\int_0^t dt' \Lambda(\Gamma, t')}$$

## Dimostrazione 4: funzione di dissipazione

Utilizzando  $dP(d\Gamma_0, 0) = dP(d\Gamma_t^*, t)$  e sapendo che dall'irreversibilità il volume di  $d\Gamma_t$  è uguale a quello di  $d\Gamma_t^*$  definiamo  $\Omega_t(\Gamma)$  come:

$$\Omega_t(\Gamma_0) = \ln \frac{f(\Gamma_0, 0)}{f(\Gamma_t^*, 0)} - \int_0^t \Lambda(\Gamma_{t'}, t') dt'$$

Che riportandosi al caso precedente è nullo per traiettorie reversibili. La reversibilità richiede  $\Omega_t(\Gamma_t^*) = -\Omega_t(\Gamma_0)$  mentre, per la seconda legge della termodinamica, vogliamo trovare (irreversibilità)  $\langle \Omega_t \rangle \geq 0$ .

La probabilità che la dissipazione valga  $A$  (traiettorie) è o  $-A$  (antitraiettorie) è:

$$P(\Omega_t = A) = \int d\Gamma_0 \delta(\Omega_t(\Gamma_0) - A) f(\Gamma_0, 0)$$

$$P(\Omega_t = -A) = \int d\Gamma_t^* \delta(\Omega_t(\Gamma_t^*) + A) f(\Gamma_t^*, 0)$$

Dalla definizione e proprietà della dissipazione

$$P(\Omega_t = -A) = e^{-A} \int d\Gamma_0 \delta(\Omega_t(\Gamma_0) - A) f(\Gamma_0, 0)$$

da cui la dimostrazione del teorema e possiamo ridefinire la funzione di dissipazione nei termini dei potenziali e delle forze esterne.

$$\begin{aligned} \Omega_t(\Gamma_0) &= \beta(H(\Gamma_t^*, \lambda = A) - H(\Gamma_0, \lambda = A)) - \beta \int_0^t dt' \dot{Q}(\Gamma_{t'}, t') \\ &= \beta \int_0^t dt' - \mathbf{J} \mathbf{F}_e V - \dot{\mathcal{E}}_{pot}(\mathbf{x}, \lambda_{t'}) + \dot{\mathcal{E}}_{pot}(\mathbf{x}, \lambda = A) \end{aligned}$$

# Soluzione delle equazioni differenziali

La soluzione del problema adiabatico  $\tau := m/\gamma$  in approssimazione di lenti spostamenti

$$\begin{aligned}\mathbf{v}(t_{n+1}) &= \mathbf{v}(t_n)e^{-\frac{\Delta t}{\tau}} - \frac{k_{el}}{m}(1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau}})(\mathbf{x}_n + \mathbf{v}_{trap}\tau) + \\ &+ \frac{k_{el}}{\gamma}\Delta t\left(n + 1 - ne^{-\frac{\Delta t}{\tau}}\right)\mathbf{v}_{trap} + \int_0^{\Delta t} dt' e^{-\frac{\gamma}{m}t'} \frac{\mathbf{f}_g(t')}{m}\end{aligned}$$

e  $\mathbf{x}_n = \mathbf{v}_n \Delta t$  Mentre per quello sovrasmorzato:

$$\mathbf{x}(t_{n+1}) = \mathbf{x}(t_n)e^{-\frac{\Delta t}{\tau}} + \mathbf{v}_{ott}(\Delta t - \tau)\left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau}}\right) + \int_0^{\Delta t} dt' e^{-\frac{\gamma}{m}t'} \frac{\mathbf{f}_g(t')}{\gamma}$$

con  $\tau = \gamma/(k_{el})$ .

## Approccio alla Fokker Planck

La Fokker Planck associata alla Langevin in approssimazione di Zmolučovskij è:

$$d_t P(\mathbf{x}, t) = d_{\mathbf{x}} \left( \frac{k_{el}}{\gamma} (\mathbf{v}_{trap} t - \mathbf{x}(t)) P(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}_0, 0) \right) + \frac{k_B T \Delta t}{\gamma} d_{\mathbf{x}^2} P(\mathbf{x}_t, t | \mathbf{x}_0, 0)$$

Se applichiamo un cambio di coordinate riferendoci allo spostamento della trappola ottica  $\mathbf{r} := \mathbf{x} + \mathbf{v}_{trap}(\tau - t)$  otteniamo una distribuzione di Maxwell Boltzmann attorno alla variabile  $\mathbf{r}$  in limite di lungo tempo  $\exp(-t/\tau) \simeq 1$

$$P(\mathbf{x}) = \frac{k_{el}}{2\pi k_B T} e^{-\frac{k_{el} r^2}{2k_B T}}$$

Da cui possiamo calcolare la versione per stati stazionari della funzione di dissipazione

$$\Omega_t(\mathbf{r}) = \ln \left( \frac{P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_t)}{P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_t)} \right) = \frac{k_{el} \mathbf{v}_{trap} t}{k_B T} \frac{\mathbf{x}_t - \mathbf{x}_0}{1 - e^{-t/\tau}}$$



# Bibliografia

- Experimental study of the fluctuation theorem in non equilibrium steady state (G. M. Wang *Phy. Rev. E* **71** 046142 (2005))
- Fluctuation Theorems (D. J. Searles *arXiv:0709.3888v2* 26/09/07)
- Simulated annealing of silicon atom cluster in Langevin molecular dynamics (R. Biswas ) *Phys. Rev. B vol 34 N 2* (1986)
- Stable liquid Hydrogen at high pressure by novel *ab initio* molecular dynamics (C. Accalite) *arXiv:0802.13136v1* (2008)