



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Teoria delle grandi deviazioni e statistica fuori equilibrio

Relatore

Prof. Attilio Stella

Laureando

Davide Marcato

Anno Accademico 2017/2018

Indice

Introduzione	3
1 Teoria delle Grandi Deviazioni	5
1.1 Cenni storici	5
1.2 Un esempio	6
1.3 Teorema di Gärtner-Ellis	7
1.3.1 Teorema di Cramér	10
1.4 Precisazioni su λ e su I	11
2 Meccanica statistica di non-equilibrio	15
2.1 Processi markoviani	15
2.1.1 La master equation	17
2.2 Equilibrio e non-equilibrio	18
2.3 Applicazione della LDT	20
3 Applicazione: NDM	23
3.1 Il modello	23
3.2 Calcolo di $\lambda(k)$ e $I(j)$	24
3.3 Considerazioni sui risultati	26
Conclusioni	29
Bibliografia	31

Introduzione

Lo scopo di questo elaborato è presentare alcuni problemi legati allo studio della meccanica statistica fuori equilibrio, e mostrare come la Teoria delle Grandi Deviazioni possa essere applicata in tale ambito, portando anche un esempio di calcolo esplicito riguardo ad un semplice modello di conduzione nel regime del non equilibrio.

La meccanica statistica fuori equilibrio è un ambito di ricerca particolarmente attivo, dove ancora molte sono le domande fondamentali a cui dare una risposta. Infatti *“non esiste una teoria che può predire lo stato stazionario di un sistema lontano dall’equilibrio a partire dalla conoscenza delle interazioni a livello microscopico dei suoi costituenti fondamentali tra di loro e con l’ambiente, e dall’insieme di regole sulla dinamica che governa la sua evoluzione”* ([4]). Negli ultimi anni, l’applicazione della LDT (Large Deviation Theory) ad alcuni casi particolari è riuscita a portare a risultati soddisfacenti. In effetti, che esistesse un legame tra meccanica statistica e LDT era già noto nel caso dell’equilibrio: l’intera meccanica statistica di equilibrio può infatti essere trattata usando il linguaggio matematico delle Grandi Deviazioni. Risulta quindi naturale tentare di sfruttare la stessa teoria per i sistemi fuori dall’equilibrio, solo che il passaggio porta con sé un aumento consistente della complessità.

Il primo capitolo è dedicato alla presentazione dei concetti e dei risultati fondamentali della LDT, senza però alcuna pretesa di assoluto rigore matematico. L’obiettivo è quello di fornire gli strumenti matematici necessari e sufficienti per poter affrontare senza eccessive difficoltà i problemi presentati nei capitoli successivi, senza quindi soffermarsi sui numerosi corollari e sugli aspetti matematici più sottili della teoria.

Nel secondo capitolo vengono analizzati i problemi legati alla descrizione di un sistema che evolve processo stocastico, con particolare enfasi sull’ipotesi di Markov e sulla master equation. Viene inoltre discusso il principio del bilancio dettagliato e il ruolo che esso gioca nella distinzione tra equilibrio e non equilibrio. Alla fine viene presentato uno dei possibili metodi di applicazione della LDT al problema generale.

Infine, nel terzo e ultimo capitolo, viene applicata esplicitamente la LDT ad un semplice modello di conduzione, consistente in una particella che si muove in un canale con delle barriere. Il modello è stato recentemente studiato in [1], senza però applicare la teoria delle grandi deviazioni. Il sistema presenta il fenomeno della Negative Differential Mobility (NDM), una proprietà di notevole interesse nell'ambito della fisica statistica di non equilibrio.

Capitolo 1

Teoria delle Grandi Deviazioni

1.1 Cenni storici

La Teoria delle Grandi Deviazioni (o LDT, Large Deviation Theory), nasce nei primi anni '30 del XX secolo, grazie al contributo del matematico svedese Harald Cramér che stava lavorando ad un modello che potesse essere sfruttato dalle compagnie assicurative per massimizzare i profitti. Il problema che Cramér si poneva era il seguente: affinché una compagnia assicurativa possa avere un bilancio positivo dopo un periodo di tempo sufficientemente lungo, il premio versato dai clienti deve essere maggiore dei risarcimenti versati dall'assicurazione in quel periodo. I risarcimenti vengono assunti come variabili aleatorie IID (Independent and Identically Distributed). A quale cifra la compagnia deve fissare il premio assicurativo per non andare in perdita? Per rispondere a questa domanda bisogna passare per il calcolo della probabilità che la compagnia debba versare un risarcimento, e, in particolare, quantificare il rischio di dover versare un risarcimento molto più grande della media. Il risultato ottenuto da Cramér verrà poi studiato e generalizzato negli anni '70 da una lunga lista di matematici come Donsker, Varadhan, Gärtner, Ellis, che svilupparono la LDT nella forma in cui la conosciamo oggi. È interessante notare che questa teoria nasce e si sviluppa in un contesto puramente matematico-statistico, completamente slegato dalla Fisica. In realtà in Fisica questa teoria cominciò ad essere utilizzata ben prima degli anni '70, e persino prima dei risultati ottenuti da Cramér, ma senza saperlo. Già Einstein con la sua teoria delle fluttuazioni aveva dato un primo esempio di *principio di grandi deviazioni* (vedremo poi di cosa si tratta). Fu negli anni '70 grazie soprattutto al lavoro di Gärtner ed Ellis che la teoria cominciò ad essere sfruttata nell'ambito della meccanica statistica.

1.2 Un esempio

Per capire di cosa tratti la LDT risulta utile studiare un esempio relativamente semplice. Supponiamo di avere una popolazione di n particelle indipendenti con spin $\sigma_i = \pm 1$. Definiamo la variabile

$$S_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sigma_i$$

ossia il valore medio di spin di questa popolazione. Vogliamo calcolare la probabilità $P(S_n = s)$ che la variabile S_n assuma un valore $s \in [-1, 1]$. Ora, per fissare le idee, supponiamo che sia $s > 0$. Ciò significa che delle n particelle totali, $\frac{1}{2}(n - sn)$ particelle hanno spin -1, mentre le restanti $\frac{1}{2}(n + sn)$ hanno spin +1 (il ragionamento sarebbe stato analogo se avessimo scelto $s < 0$). A questo punto, sapendo che ogni particella ha probabilità $\frac{1}{2}$ di avere spin +1 o -1 indipendentemente da tutte le altre, e che quindi la distribuzione di probabilità è una binomiale, avremo

$$P(S_n = s) = \frac{n!}{[(1+s)\frac{n}{2}]![(1-s)\frac{n}{2}]!} \frac{1}{2^n}$$

Siamo ora interessati al comportamento di questa variabile aleatoria quando n diventa molto grande. In questo limite, possiamo sfruttare la formula di Stirling

$$n! \approx n^n e^{-n}$$

e vedere che forma assume $P(S_n = s)$. Si ottiene

$$P(S_n = s) \asymp e^{-nI(s)} \tag{1.1}$$

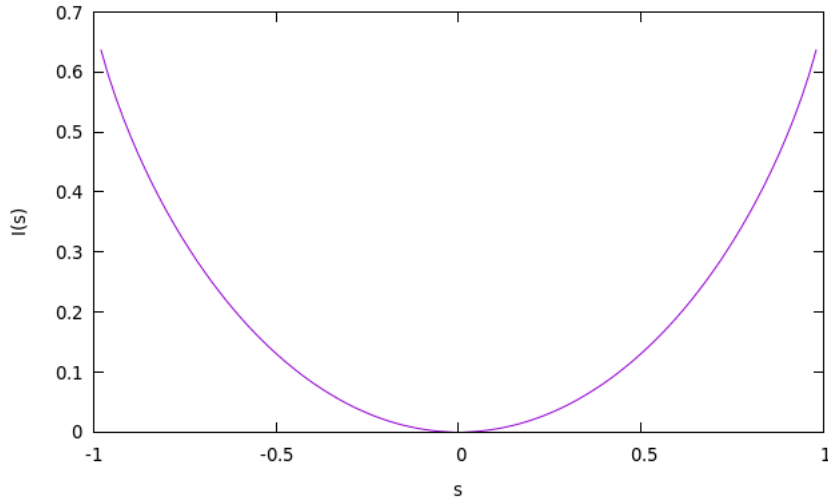
dove

$$I(s) = \frac{1-s}{2} \ln(1-s) + \frac{1+s}{2} \ln(1+s) \tag{1.2}$$

Notiamo che la funzione $I(s)$, che viene chiamata in questo contesto *rate function*, è positiva in tutto il suo dominio e ha un unico zero in corrispondenza di $s = 0$, come si vede in figura. Cosa comporta questo per $P(S_n = s)$? Al crescere di n , $P(S_n = s)$ decresce esponenzialmente fino a zero in tutti i possibili s tranne che in $s = 0$, dove si ha $P(S_n = s) \approx 1$.

Quindi per n molto grande la probabilità di osservare un $S_n \neq 0$ diventa sostanzialmente insignificante se comparata alla probabilità di osservare $S_n = 0$.

Il risultato appena ottenuto rappresenta il cuore della Teoria delle Grandi Deviazioni: essa si occupa proprio di studiare l'andamento della probabilità

Figura 1.1: Rate function $I(s)$

di grandi deviazioni rispetto ad un determinato valore quando un certo parametro assume valori molto grandi. In altre parole, l'obiettivo della LDT è determinare, data una variabile aleatoria A_n indicizzata da n , se sia possibile scrivere $P(A_n = a)$, per n grande, in una forma analoga a 1.1 e, in tal caso, calcolare la corrispondente rate function $I(a)$.

1.3 Teorema di Gärtner-Ellis

Vogliamo formalizzare dal punto di vista matematico il fatto che la probabilità di una variabile aleatoria A_n abbia, per n grande, la forma 1.1. Indichiamo allora con $P(A_n \in B)$ la probabilità che A_n assuma un valore $a \in B$. Se $P(A_n \in B)$ ha la forma 1.1, allora possiamo scrivere

$$\ln[P(A_n \in B)] = -nI_B + o(n)$$

Dividendo ambo i membri per n e passando al limite $n \rightarrow \infty$ otteniamo il *principio di grandi deviazioni*:

Definizione 1.1 (Principio di Grandi Deviazioni). Diremo che la variabile aleatoria A_n soddisfa al *principio di grandi deviazioni* se il limite

$$\lim_{n \rightarrow \infty} -\frac{1}{n} \ln [P(A_n \in B)] = I_B \quad (1.3)$$

esiste con $I_B > 0$

A questo punto, dire che $P(A_n \in B)$ ha la forma 1.1 equivale a dire che A_n soddisfa al principio di grandi deviazioni. Diamo ora un'ulteriore definizione fondamentale nell'ambito della LDT:

Definizione 1.2 (Scaled Cumulant Generating Function SCGF). La funzione $\lambda(k)$ viene detta *scaled cumulant generating function* ed è definita come segue:

$$\lambda(k) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln \langle e^{nkA_n} \rangle \quad (1.4)$$

ove $k \in \mathbb{R}$ e

$$\langle e^{nkA_n} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{nka} P(A_n \in da) \quad (1.5)$$

Queste due definizioni sono concetti chiave per l'intera Teoria della Grandi Deviazioni e, anche se può non sembrare, sono strettamente legate tra di loro. Esiste infatti un teorema, detto di *Gärtner-Ellis*, che stabilisce una connessione tra le definizioni 1.1 e 1.2. Il teorema è tanto potente quanto basilare nell'ambito della LDT, perché permette sostanzialmente di dare una soluzione ai problemi che la LDT si pone: verificare se una variabile soddisfa al principio di grandi deviazioni e calcolare la corrispondente rate function.

Teorema 1.1 (Teorema di Gärtner-Ellis GE). Se la SCGF $\lambda(k)$ per la variabile aleatoria A_n esiste ed è differenziabile $\forall k \in \mathbb{R}$, allora A_n soddisfa al principio di grandi deviazioni, con rate function

$$I(a) = \sup_{k \in \mathbb{R}} [ka - \lambda(k)] \quad (1.6)$$

Questo teorema offre una condizione sufficiente affinché una variabile aleatoria soddisfi il principio di grandi deviazioni, e fornisce inoltre un metodo per il calcolo esplicito della rate function: quest'ultima risulta essere la *trasformata di Legendre-Fenchel* della SCGF. Una dimostrazione completa e rigorosa di questo teorema andrebbe oltre gli obbiettivi che si pone questo elaborato, ma è interessante capire almeno a grandi linee da dove deriva la relazione tra rate function e SCGF.

Supponiamo che $\lambda(k)$ esista e sia differenziabile su tutto \mathbb{R} . Allora in base alla prima parte del teorema sappiamo che per A_n vale il principio di grandi deviazioni. Possiamo dunque scrivere

$$P(A_n \in da) \asymp e^{-nI(a)} da$$

e quindi

$$\langle e^{nkA_n} \rangle \asymp \int_{-\infty}^{+\infty} e^{n[ka - I(a)]} da$$

Esiste un metodo, detto *di Laplace* o *saddle-point approximation*, che permette di risolvere l'integrale nell'ultima equazione per grandi n . Se la funzione argomento dell'esponenziale ha un massimo, allora al crescere del parametro n la funzione si "picca" sempre di più sopra al suo estremo (come mostrato in figura 1.2).

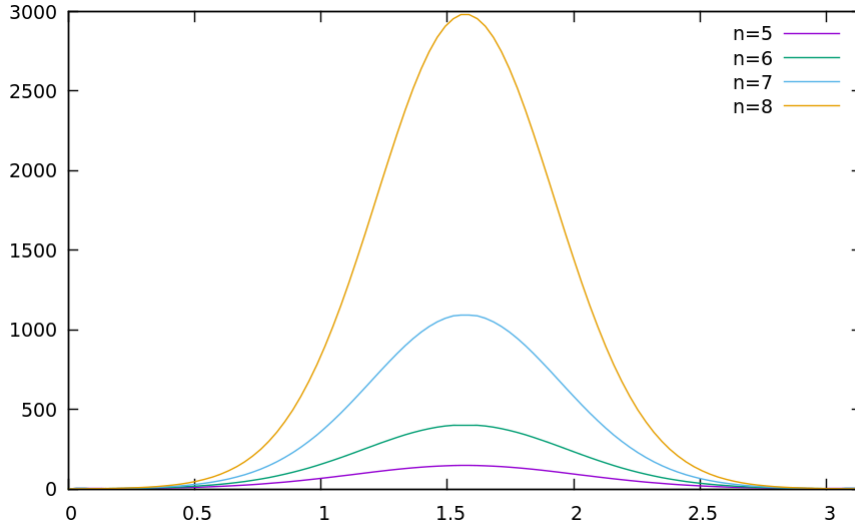


Figura 1.2: La funzione $f(x) = e^{n \sin(x)}$ con $0 < x < \pi$ per valori di n crescenti.

Nel limite di $n \rightarrow \infty$ la funzione risulta talmente piccata sopra al suo estremo che possiamo scrivere

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{n[ka - I(a)]} da \asymp e^{n \sup_{a \in \mathbb{R}} [ka - I(a)]}$$

Allora, per la definizione 1.2 si avrà

$$\lambda(k) = \sup_{a \in \mathbb{R}} [ka - I(a)]$$

Siamo arrivati a mostrare che la SCGF è la trasformata di Legendre-Fenchel della rate. Come vedremo nella sezione 1.4, sotto opportune ipotesi la trasformata di Legendre-Fenchel è un'involuzione, e dunque abbiamo che

$$I(a) = \sup_{k \in \mathbb{R}} [ka - \lambda(k)]$$

Quindi il fatto che nel teorema di Gärtner-Ellis compaia la trasformata di Legendre-Fenchel risulta essere una diretta conseguenza della *saddle-point approximation*.

1.3.1 Teorema di Cramér

Il teorema di GE è di assoluta generalità, nel senso che può essere applicato ad una variabile aleatoria qualsiasi, anche molto complicata. Nel caso però di una media aritmetica di variabili IID il calcolo della SCGF si semplifica notevolmente. La restrizione del teorema GE al caso di medie aritmetiche è noto come *teorema di Cramér*. La 1.5 diventa

$$\langle e^{nkA_n} \rangle = \langle e^{k \sum_{i=1}^n X_i} \rangle = \prod_{i=1}^n \langle e^{kX_i} \rangle = \langle e^{kX} \rangle^n$$

e dalla definizione di $\lambda(k)$ discende subito

$$\lambda(k) = \frac{1}{n} \ln \langle e^{nkA_n} \rangle = \ln \langle e^{kX} \rangle$$

Proviamo ad esempio ad applicare il teorema al problema della sezione 1.1. Le variabili σ_i sono infatti IID (le particelle sono state supposte indipendenti, e tutte hanno la stessa probabilità di avere spin +1 oppure -1), con

$$P(\sigma \in ds) = p(\sigma = s)ds$$

$$p(\sigma = s) = \frac{1}{2}[\delta(s-1) + \delta(s+1)]$$

ove con $\delta(s)$ si intende la funzione delta di Dirac. Grazie al teorema di Cramér riusciamo facilmente a ricavare

$$\lambda(k) = \ln \left(\frac{e^k + e^{-k}}{2} \right)$$

che è differenziabile su tutto \mathbb{R} , quindi S_n soddisfa al principio di grandi deviazioni. Per la rate function bisogna calcolare la trasformata di Legendre-Fenchel di $\lambda(k)$, cioè $\sup_{k \in \mathbb{R}} [ks - \lambda(k)]$. Risolviamo allora

$$s = \lambda'(k) \implies k(s) = \ln \left(\frac{1+s}{1-s} \right)$$

e reinseriamo questo $k(s)$ nell'espressione $[ks - \lambda(k)]$. Otteniamo in questo modo

$$I(s) = \frac{1-s}{2} \ln(1-s) + \frac{1+s}{2} \ln(1+s)$$

che è proprio la 1.2.

1.4 Precisazioni su λ e su I

In questa sezione ci occupiamo di presentare alcune caratteristiche della trasformata di Legendre-Fenchel, la cui definizione è stata data con il teorema 1.1, la quale, come abbiamo già avuto modo di vedere, gioca un ruolo fondamentale all'interno della LDT.

È innanzitutto necessario precisare cosa si intenda per funzione *convessa*.

Definizione 1.3 (Supporting Line). La funzione $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ ammette una *supporting line* in $x \in \mathbb{R}$ se esiste $\alpha \in \mathbb{R}$ tale che

$$f(y) \geq f(x) + \alpha(y - x)$$

per ogni $y \neq x$. Il parametro α è la pendenza della supporting line.

Diremo d'ora in poi che una funzione $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ è *convessa* in x se f ammette una supporting line in x . Cerchiamo di capire meglio questa definizione geometricamente.

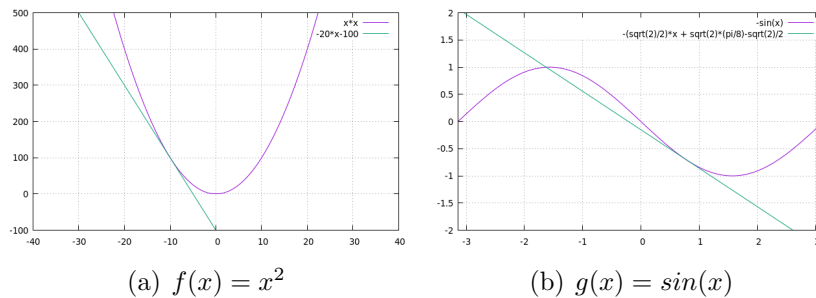


Figura 1.3: Esempio di funzioni convesse e non convesse.

La funzione $f(x) = x^2$ è convessa in $x = -10$, perchè esiste un $\alpha \in \mathbb{R}$ (in questo caso $\alpha = -20$) tale per cui il grafico della funzione rimane “sopra” al grafico della retta $\forall x \neq -10$. Non si può invece dire lo stesso per la funzione $g(x) = \sin(x)$ in $x = \frac{\pi}{4}$. Questa definizione di convessità ha il vantaggio di poter essere applicata anche a funzioni non differenziabili, come mostra la figura 1.4. Seguendo la definizione canonica di convessità (in cui entra in gioco la derivata seconda della funzione), non sarebbe stato possibile dire se la funzione $|x|$ sia o meno convessa in $x = 0$.

Enunciamo ora una serie di risultati ([5]), pur senza dimostrazione. Indichiamo con $f^*(k)$ la trasformata di L-F di $f(x)$.

Teorema 1.2. La funzione $f^*(k)$ è sempre una funzione convessa di k , indipendentemente dalla forma di $f(x)$.

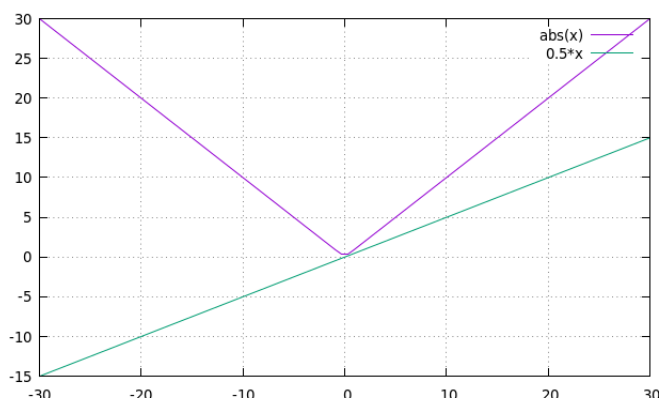


Figura 1.4: La funzione modulo di x e una possibile supporting line in $x = 0$

Questo risultato porta con sè alcune conseguenze interessanti. Infatti possiamo dedurre che anche $f^{**}(x)$ è sempre una funzione convessa di x , indipendentemente dalla forma di $f(x)$. Quindi, in generale, *la trasformata di Legendre-Fenchel non è un'involuzione*: se $f(x)$ fosse per esempio una funzione non convessa, si avrebbe chiaramente $f \neq f^{**}$.

Tuttavia è possibile mostrare che se $f^*(k)$ è differenziabile su tutto \mathbb{R} , allora $f(x) = f^{**}(x) \forall x \in \mathbb{R}$, cioè la trasformata LF è un'involuzione. Cosa comporta questo nell'ambito della Teoria delle Grandi Deviazioni? Abbiamo visto nella sezione 1.3 che la SCGF (che continueremo ad indicare con $\lambda(k)$), sotto l'ipotesi che sia differenziabile su tutto \mathbb{R} , risulta essere la trasformata LF della rate function $I(a)$. Deduciamo allora due risultati importanti:

1. Essendo che $\lambda(k) = I^*(k)$ è differenziabile su tutto \mathbb{R} , la trasformata LF è un'involuzione, e dunque $I(a) = \lambda^*(a)$;
2. La rate function I , in quanto trasformata LF della SCGF, è una funzione convessa.

Abbiamo quindi mostrato che la rate function I è una funzione convessa. Si può ora facilmente mostrare che è positiva. Infatti dalla definizione 1.2 discende subito che $\lambda(0) = 0$. Di conseguenza avremo

$$\lambda(0) = \sup_{a \in \mathbb{R}} [-I(a)] = - \inf_{a \in \mathbb{R}} [I(a)] = 0$$

La rate function è quindi convessa e positiva, e assume come valore minimo il valore 0, come ci si aspettava.

Mostriamo ora una proprietà della SCGF che verrà utilizzata nel calcolo esplicito della corrente stazionaria media del modello presentato. È facile

mostrare che la funzione $\lambda'(k)$ valutata in zero per la variabile aleatoria A_n coincide con il valore medio di quest'ultima. Infatti dalla definizione 1.2 discende subito che

$$\lambda'(0) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} n a e^{nka} P(A_n = a) da}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{nka} P(A_n = a) da} \Big|_{k=0} = \lim_{n \rightarrow \infty} \langle A_n \rangle \quad (1.7)$$

Inoltre, derivando ulteriormente otteniamo

$$\lambda''(0) = \lim_{n \rightarrow \infty} n(\langle A_n^2 \rangle - \langle A_n \rangle^2) \quad (1.8)$$

Quindi, se A_n è una media aritmetica di variabili aleatorie IID, si ha che $\lambda''(0)$ coincide con la varianza di A_n .

Capitolo 2

Meccanica statistica di non-equilibrio

2.1 Processi markoviani

I *processi markoviani* sono un particolare tipo di processi stocastici, che trovano un ambito naturale di applicazione nella meccanica statistica. Vogliamo in questa sezione descriverne gli aspetti fondamentali, per poi capire perché questi siano un ottimo strumento per lo studio del non-equilibrio.

Il primo problema che ci poniamo è quello di trovare un modo per descrivere matematicamente un sistema dinamico che va incontro ad un processo di evoluzione stocastico. È innanzitutto necessario specificare quali siano le configurazioni accessibili al sistema: limitandoci al caso discreto per semplicità, indicheremo con C l'insieme di queste configurazioni, e con C_i ($i = 1, 2, \dots, N$) i suoi elementi. Possiamo schematizzare l'evoluzione stocastica del sistema come mostrato in figura 2.1: il sistema compie, allo scorrere del tempo, transizioni tra i vari elementi di C , arrivando a formare quella che viene chiamata una *traiettoria*, che indicheremo con $\{C(t)\}$. La descrizione della dinamica del sistema avviene quindi mediante il calcolo di $P(\{C(t)\})$, ossia la probabilità che il sistema compia la particolare traiettoria $\{C(t)\}$. Esplicitamente, questa probabilità ha nel caso generale una forma del tipo

$$P(\{C(t)\}) = P(C_n, \Delta t_n | C_{n-1}, \Delta t_{n-1}; \dots; C_1, \Delta t_1; C_0, \Delta t_0)$$

ove con Δt_i si intende l'intervallo di tempo $t_{i+1} - t_i$. Questa è la probabilità di trovare il sistema nella configurazione C_n nell'intervallo di tempo Δt_n condizionata da tutte le configurazioni precedentemente assunte dal sistema a partire dalla configurazione iniziale C_0 nell'intervallo di tempo Δt_0 .

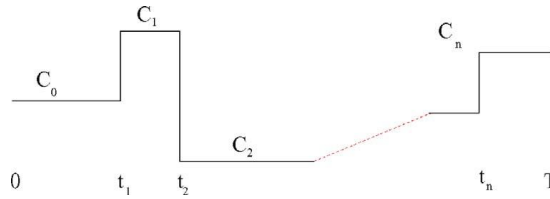


Figura 2.1: La “traiettoria” delle configurazioni in un processo stocastico. Figura tratta da [4].

È possibile tuttavia formulare un’ipotesi su $P(\{C(t)\})$, detta *ipotesi di Markov*: assumeremo che la probabilità che il sistema venga a trovarsi in una certa configurazione in un certo intervallo di tempo dipenda solamente dalla configurazione in cui si trovava nell’intervallo di tempo immediatamente precedente, ossia

$$P(C_n, \Delta t_n | C_{n-1}, \Delta t_{n-1}; \dots; C_1, \Delta t_1; C_0, \Delta t_0) = P(C_n, \Delta t_n | C_{n-1}, \Delta t_{n-1})$$

Fatta quest’ipotesi, è chiaro che le probabilità di transizione tra due distinte configurazioni C_i, C_j in un certo intervallo di tempo sono funzione solo delle configurazioni stesse e del tempo. Indicheremo allora con $M(C_i, C_j)$ la probabilità di transizione dalla configurazione C_j alla configurazione C_i per unità di tempo. Proviamo a questo punto a calcolare esplicitamente $P(\{C(t)\})$, sempre facendo riferimento alla figura 2.1. L’ipotesi di Markov porta a supporre tutti gli eventi descritti dalla traiettoria come indipendenti, pertanto $P(\{C(t)\})$ avrà la forma di una produttoria. Procediamo passo per passo: il sistema parte al tempo $t_0 = 0$ nella configurazione C_0 , nella quale rimane fino al tempo t_1 . All’istante t_1 il sistema compie la transizione da C_0 a C_1 , rimane in C_1 nell’intervallo di tempo tra t_1 e t_2 , dopodiché compie una transizione verso C_2 e così via, fino ad arrivare al tempo t_n nella configurazione C_n , rimanendoci fino al tempo T . L’unica cosa che ci resta da calcolare per poter scrivere esplicitamente $P(\{C(t)\})$ è la probabilità che il sistema rimanga in una certa configurazione in un dato intervallo di tempo. Procediamo in questo modo: la probabilità che il sistema rimanga nella configurazione C_i nell’intervallo di tempo dt è:

$$1 - \sum_{j \neq i} M(C_j, C_i) dt = 1 + M(C_i, C_i) dt$$

Ora prendiamo un intervallo di tempo τ e dividiamolo in n intervalli di ampiezza τ/n . Per la markovianità del processo, il fatto che il sistema rimanga in C_i in ognuno degli intervalli è indipendente dalla storia precedente del

sistema. Quindi avremo che la probabilità di rimanere durante tutto τ nella configurazione C_i sarà

$$(1 + M(C_i, C_i)dt)^n = \left(1 + \frac{M(C_i, C_i)\tau}{n}\right)^n$$

e prendendo il limite di n molto grande riconosciamo il limite notevole che ha come risultato l'esponenziale

$$e^{M(C_i, C_i)\tau}$$

A questo punto possiamo scrivere esplicitamente

$$\begin{aligned} P(\{C(t)\}) \propto & P_0(C_0) e^{M(C_0, C_0)\Delta t_0} M(C_1, C_0) dt_1 \cdot e^{M(C_1, C_1)\Delta t_1} M(C_2, C_1) dt_2 \cdot \\ & \dots e^{M(C_{n-1}, C_{n-1})\Delta t_{n-1}} M(C_n, C_{n-1}) dt_n \cdot e^{M(C_n, C_n)\Delta t_n} \end{aligned} \quad (2.1)$$

2.1.1 La master equation

Si può dimostrare ([3]) che per un processo stocastico markoviano è possibile scrivere un'equazione di bilancio del flusso di probabilità tra le varie configurazioni di C , che prende il nome di *master equation*

$$\frac{dP_t(C_i)}{dt} = \sum_{j \neq i} M(C_i, C_j) P_t(C_j) - \left\{ \sum_{j \neq i} M(C_j, C_i) \right\} P_t(C_i) \quad (2.2)$$

ove con $P_t(C_i)$ è indicata la probabilità che il sistema si trovi nella configurazione C_i all'istante t . Indicando con P_t il vettore di componenti $(P_t(C_1), P_t(C_2), \dots, P_t(C_N))$ è possibile riscrivere la 2.2 in una forma matriciale particolarmente comoda

$$\frac{dP_t}{dt} = M \cdot P_t \quad (2.3)$$

La matrice M è detta *operatore markoviano*, e dalla 2.2 è facile capire quale sia la sua struttura.

I termini non diagonali sono

$$M_{ij} = M(C_i, C_j), \quad i \neq j$$

mentre i termini diagonali sono definiti da

$$M_{ii} = M(C_i, C_i) := - \sum_{j \neq i} M(C_j, C_i)$$

Quindi la matrice M racchiude nei suoi elementi tutte le informazioni riguardo alla dinamica del sistema a cui siamo interessati. Chiameremo *stato stazionario* un vettore $P_\infty \in \ker(M)$, ossia un autovettore corrispondente all'autovalore 0. È possibile mostrare ([7]) che M ha sempre 0 come autovalore non degenere, e quindi uno stato stazionario per la master equation esiste ed è unico. Non solo: si prova anche ([7]) che tutti gli altri autovalori hanno parte reale strettamente negativa, e che quindi il sistema nel cosiddetto *long-time limit* tende a raggiungere lo stato P_∞ .

2.2 Equilibrio e non-equilibrio

Nella sezione precedente sono stati esposti ed analizzati gli aspetti principali dei processi markoviani parlando di “sistemi” senza un preciso riferimento alla meccanica statistica e ai sistemi fisici. Infatti l'ipotesi di Markov è alla base di studi in branche anche molto distanti tra di loro, come l'Economia e la Biologia. Tuttavia la trattazione svolta finora è facilmente particolarizzabile alla meccanica statistica (per esempio pensando a C come allo spazio delle fasi di un gas in un recipiente), sia di equilibrio che di non-equilibrio, visto che tra queste due situazioni non è stata fatta ancora alcuna distinzione. In questa sezione l'obiettivo sarà proprio quello di indagare in cosa differiscano nell'ambito della meccanica statistica un sistema all'equilibrio e uno fuori dall'equilibrio.

Notiamo innanzitutto che è possibile riscrivere la 2.2 nel modo seguente:

$$\frac{dP_t(C_i)}{dt} = \sum_j \{M(C_i, C_j)P_t(C_j) - M(C_j, C_i)P_t(C_i)\} \quad (2.4)$$

Uno stato stazionario è caratterizzato da

$$\frac{dP_t(C_i)}{dt} = 0$$

e questo vale per stati stazionari di equilibrio e non. Esiste tuttavia una relazione che permette di distinguere i due casi. Onsanger infatti negli anni '30 derivò un principio fondamentale noto come *principio del bilancio dettagliato*, il quale afferma che in un sistema fisico all'equilibrio vale la seguente relazione

$$M(C_i, C_j)P_{eq}(C_j) = M(C_j, C_i)P_{eq}(C_i) \quad \forall i, j \quad (2.5)$$

È immediato notare come, nei limiti di validità di 2.5, si avrà $dP_{eq}(C_i)/dt = 0 \forall i$, come ci si aspettava. Il procedimento seguito da Onsanger per ricavare questo principio si basa sulla simmetria di invarianza per *time reversal*

della meccanica microscopica di un sistema all'equilibrio. Sfruttando questo principio è però possibile fare un passo in più, ossia ricavare un'importante caratterizzazione dei soli stati di equilibrio attraverso $P(\{C(t)\})$. Proviamo a calcolare $P(\{C^{-1}(t)\})$, ove con $\{C^{-1}(t)\}$ indichiamo la traiettoria $\{C(t)\}$ percorsa in senso contrario, partendo da C_n all'istante T e arrivando fino a C_0 all'istante t_1 , per rimanervi poi fino a $t_0 = 0$. Si avrà

$$P(\{C^{-1}(t)\}) = P_T(C_n) e^{M(C_n, C_n) \Delta t_n} dt_n \cdot e^{M(C_{n-1}, C_n) \Delta t_{n-1}} M(C_{n-2}, C_{n-1}) dt_{n-1} \cdot \dots e^{M(C_1, C_1) \Delta t_1} dt_1 \cdot e^{M(C_0, C_0) \Delta t_0}$$

Supponiamo ora che il sistema sia in uno stato di equilibrio, rientrando quindi nel dominio di validità di 2.5, e calcoliamo

$$\frac{P(\{C(t)\})}{P(\{C^{-1}(t)\})} = \frac{P_{eq}(C_0) \prod_{k=0}^{n-1} M(C_{k+1}, C_k)}{P_{eq}(C_n) \prod_{k=1}^n M(C_{k-1}, C_k)}$$

Usando ricorsivamente il principio del bilancio dettagliato otteniamo

$$P(\{C(t)\}) = P(\{C^{-1}(t)\}) \quad (2.6)$$

Tramite la 2.6 ritroviamo quindi il fatto che un sistema all'equilibrio è caratterizzato dalla *reversibilità*.

Un sistema fuori dall'equilibrio è caratterizzato invece dal fatto che sono presenti delle forze generalizzate (differenze di grandezze intensive come temperatura o pressione) accompagnate da flussi generalizzati (grandezze estensive per unità di tempo come potenza o portata) che portano all'aumento dell'entropia del sistema. Fuori equilibrio quindi vale l'*irreversibilità* dei processi a cui va incontro il sistema, e pertanto non può valere 2.6. Alla fine della sezione successiva verrà presentato un principio analogo, che però caratterizza stati stazionari fuori equilibrio. Il principio del bilancio dettagliato (di cui 2.6 è una diretta conseguenza) è proprio il discriminante tra equilibrio e non-equilibrio che stavamo cercando.

Ci possiamo chiedere se esista un principio simile per sistemi fuori equilibrio. La risposta è affermativa, e questo prende il nome di principio del *bilancio dettagliato generalizzato* per stati stazionari di non equilibrio:

$$P_{staz}(C_j) M(C_i, C_j) = M(C_j, C_i) P_{staz}(C_i) e^{\gamma(f(C_i) - f(C_j))} \quad (2.7)$$

Nella struttura, questa equazione risulta del tutto simile alla 2.5, se non per la comparsa di un fattore $e^{\gamma(f(C_i) - f(C_j))}$. Questo fattore ha la funzione di "pesare" diversamente le transizioni del tipo $C_i \rightarrow C_j$ da quelle inverse ($C_j \rightarrow C_i$). Nel regime di validità di 2.7 non si può più dunque parlare

di irreversibilità. L'espressione $\gamma(f(C_i) - f(C_j))$ è una misura dell'intensità della forza generalizzata che agisce sul sistema. La funzione f rappresenta un valore caratteristico legato alla configurazione in cui viene valutata (si può ad esempio prendere f come l'energia del sistema nella configurazione C_i). Ripetendo il procedimento svolto per la 2.5, si ha che

$$P(\{C(t)\}) \neq P^{-1}(\{C(t)\})$$

2.3 Applicazione della LDT

Ci proponiamo in questa sezione di capire come sia possibile applicare la LDT nel contesto del non-equilibrio. Definiamo una variabile aleatoria Y_t che varia di una quantità y ad ogni transizione, ossia

$$C_i \rightarrow C_j, \quad i \neq j \implies Y_t \rightarrow Y_t + y$$

e supponiamo che la quantità y sia tale che

$$C_j \rightarrow C_i, \quad i \neq j \implies Y_t \rightarrow Y_t - y$$

L'obiettivo che ci poniamo è quello di calcolare $P(\frac{Y_t}{t} = Y)$ (ossia la media temporale della variabile Y_t) nel limite di $t \rightarrow \infty$. Nel caso dell'equilibrio il problema è di facile soluzione: vista la 2.5 infatti, è chiaro che nel long time limit si avrà

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{Y_t}{t} = 0$$

Il problema diventa più complesso nel caso del non-equilibrio, dove il principio del bilancio dettagliato non è più valido. È proprio qui che entra in gioco la teoria delle grandi deviazioni: sfruttando il teorema 1.1 possiamo provare a vedere se $\frac{Y_t}{t}$ soddisfa al principio di grandi deviazioni, e in tal caso calcolare la corrispondente rate function. Il primo passo di questo procedimento è il calcolo della SCGF 1.2, che richiede un piccolo sforzo. Esistono svariati metodi per calcolare la rate function o la SCGF: in questo elaborato verrà seguito il procedimento presentato in [3].

Indichiamo con $M_y(C_j, C_i)dt$ la probabilità che nell'intervallo dt ci sia una transizione da C_i a C_j con una variazione di Y_t pari a y . Allora possiamo modificare la master equation 2.2 come segue

$$\frac{dP_t(C_i, Y_t)}{dt} = \sum_y \sum_j [M_y(C_i, C_j)P_t(C_j, Y_t - y) - M_y(C_j, C_i)P_t(C_i, Y_t)] \quad (2.8)$$

ove è stato posto (ragionevolmente) $M_y(C_i, C_i) = 0$. Definiamo ora la variabile

$$F_t(C_i, k) = \sum_{Y_t} e^{kY_t} P_t(C_i, Y_t) \quad (2.9)$$

con $k \in \mathbb{R}$. Notiamo inoltre che, posto $Y'_t = Y_t - y$, si ha

$$\sum_{y, Y_t} e^{kY} P_t(C_i, Y_t - y) = \sum_{y, Y'_t} e^{kY'_t} e^{ky} P_t(C_i, Y'_t) = \sum_y e^{ky} F_t(C_i, k)$$

che è una relazione che ci sarà utile nel calcolo seguente. Dalla definizione 2.9 discende subito che

$$\frac{dF_t(C_i, k)}{dt} = \sum_{Y_t} e^{kY_t} \frac{dP_t(C_i, Y_t)}{dt}$$

A questo punto inseriamo la 2.8 ed eseguiamo il calcolo.

$$\begin{aligned} \frac{dF_t(C_i, k)}{dt} &= \sum_{Y_t} e^{kY_t} \sum_y \sum_j [M_y(C_i, C_j) P_t(C_j, Y_t - y) - M_y(C_j, C_i) P_t(C_i, Y_t)] \\ &= \sum_j \sum_{y, Y_t} e^{kY_t} [M_y(C_i, C_j) P_t(C_j, Y_t - y) - M_y(C_j, C_i) P_t(C_i, Y_t)] \\ &= \sum_j [\sum_y e^{ky} F_t(C_j, k) M_y(C_i, C_j) - \sum_y F_t(C_i, k) M_y(C_j, C_i)] \\ \implies \frac{dF_t(C_i, k)}{dt} &= \sum_j \sum_y [e^{ky} M_y(C_i, C_j) F_t(C_j, k) - M_y(C_j, C_i) F_t(C_i, k)] \end{aligned}$$

Questa equazione, allo stesso modo della master equation 2.2, può essere riscritta in forma matriciale come segue

$$\frac{dF_t(k)}{dt} = M_k \cdot F_t(k) \quad (2.10)$$

ove con $F_t(k)$ abbiamo indicato il vettore di componenti $F_t(C_i, k)$, $i = 1, 2, \dots, N$. Ora notiamo che

$$\langle e^{kY_t} \rangle = \sum_{i, Y_t} P_t(C_i, Y_t) e^{kY_t} = \sum_i F_t(C_i, k)$$

Supponiamo ora di aver risolto l'equazione agli autovalori per M_k . Sia $\lambda(k)$ l'autovalore maggiore in modulo degli N autovalori (contati ognuno con la sua molteplicità). Allora per $t \rightarrow \infty$, si avrà che, asintoticamente

$$\langle e^{kY_t} \rangle \asymp e^{t\lambda(k)} \quad (2.11)$$

Dalla definizione 1.2 discende subito che la SCGF coincide con l'autovalore $\lambda(k)$. Il calcolo della SCGF si traduce quindi in questo contesto nel calcolo degli autovalori di una matrice $N \times N$, ove N , lo ricordiamo, è il numero di configurazioni accessibili al sistema.

Capitolo 3

Applicazione: NDM

3.1 Il modello

In questa sezione presentiamo un semplice modello di conduzione, e ci proponiamo di studiarlo usando le nozioni e gli strumenti discussi nei capitoli precedenti.

Il modello consiste in un canale a due corsie (sottoinsieme di un reticolo bidimensionale infinito) con delle barriere lungo il percorso, e viene studiato in [1], senza però l'utilizzo della LDT. Qui vogliamo calcolare SCGF e rate function, e quindi la corrente stazionaria media. Successivamente, indagheremo il rapporto tra quest'ultima e la forzante che agisce sul sistema, arrivando a discutere il fenomeno della NDM (Negative Differential Mobility).

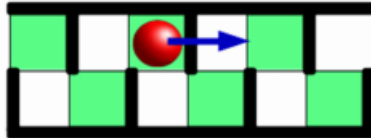


Figura 3.1: Rappresentazione grafica del modello di conduzione stocastico presentato in [1]. Figura tratta da [1].

Supponiamo che in questo canale sia presente una particella che risente di una forzante esterna f diretta lungo l'asse orizzontale, verso destra (come in figura 3.1). Supponiamo inoltre che il canale abbia lunghezza infinita, in modo da poter trascurare le condizioni al contorno. La particella può trovarsi in uno qualsiasi dei siti (in bianco e verde nella figura 3.1) e può “saltare”, con determinate *jumping rates*, in uno dei siti adiacenti, a meno che questo non si trovi oltre una barriera: in tal caso la rate è 0. È sicuramente lecito assumere che le *jumping rates* siano funzioni della forzante f . Adottiamo

per queste la stessa scelta fatta in [1] per il modello B. Indicando con r_+ , r_- , r_0 le jumping rates rispettivamente in direzione della forzante, in direzione opposta e perpendicolarmente ad essa, poniamo:

$$r_+(f) = \frac{e^{f/2}}{Z(f)}; \quad r_-(f) = \frac{e^{-f/2}}{Z(f)}; \quad r_0(f) = \frac{1}{Z(f)} \quad (3.1)$$

ove è stato posto $Z(f) = e^{f/2} + e^{-f/2} + 2$. In questo modo, le jumping rates risultano normalizzate (benchè questo non sia necessario): per $f = 0$, $r_+ = r_- = r_0 = 1/4$.

Quello a cui siamo interessati riguardo a questo sistema è il calcolo della corrente stazionaria media e, eventualmente, delle sue fluttuazioni. Facendo riferimento al procedimento esposto nella sezione 2.3, poniamo:

1. $y = +1$ se la particella compie un salto nella stessa direzione della forzante f ;
2. $y = -1$ se la particella compie un salto in direzione opposta rispetto alla forzante;
3. $y = 0$ se la particella compie un salto in direzione perpendicolare rispetto a quella della forzante.

A questo punto, è chiaro che la variabile $\frac{Y_t}{t}$ ha il significato di una corrente, e la indichiamo con J_t . Quello che faremo sarà applicare il teorema di Gärtner-Ellis alla variabile J_t , per vedere il comportamento di $P(J_t = j)$ nel limite $t \rightarrow \infty$.

3.2 Calcolo di $\lambda(k)$ e $I(j)$

Come prima cosa, è necessario individuare le configurazioni accessibili al sistema. Vista la periodicità e la struttura simmetrica del canale, si può ridurre lo studio ad un sistema a due configurazioni: chiameremo C_1 la configurazione in cui la particella viene “schiacciata” dalla forzante su una barriera (in verde in figura 3.1), mentre C_2 configurazione in cui la particella viene allontanata dalla barriera sotto l’azione di f (in bianco in figura). A questo punto, la matrice $M_k(f)$ risulta essere una matrice 2×2 , la cui espressione esplicita è la seguente

$$\begin{pmatrix} -r_-(f) - r_0(f) & r_+(f)e^k + r_0(f) \\ r_-(f)e^{-k} + r_0(f) & -r_+(f) - r_0(f) \end{pmatrix}$$

Il calcolo degli autovalori di $M_k(f)$ è stato eseguito utilizzando il software Mathematica. Il primo problema che si pone è capire quale dei due autovalori sia $\lambda(k)$: per fare ciò, come abbiamo visto, è necessario individuare l'autovalore maggiore in modulo. Quest'operazione tuttavia risulta piuttosto complicata. È possibile sfruttare una proprietà della SCGF che permette di risolvere il problema molto più rapidamente: dalla definizione 1.2 discende infatti subito che $\lambda(0) = 0$. È stato quindi sufficiente verificare quale dei due autovalori si annullasse in $k = 0$.

Una volta trovata $\lambda(k)$, sono state calcolate $\lambda'(0)$ e $\lambda''(0)$, che coincidono, come sappiamo dalla sezione 1.4, rispettivamente con il valore medio e con la varianza di J_t . Riportiamo i grafici ottenuti.

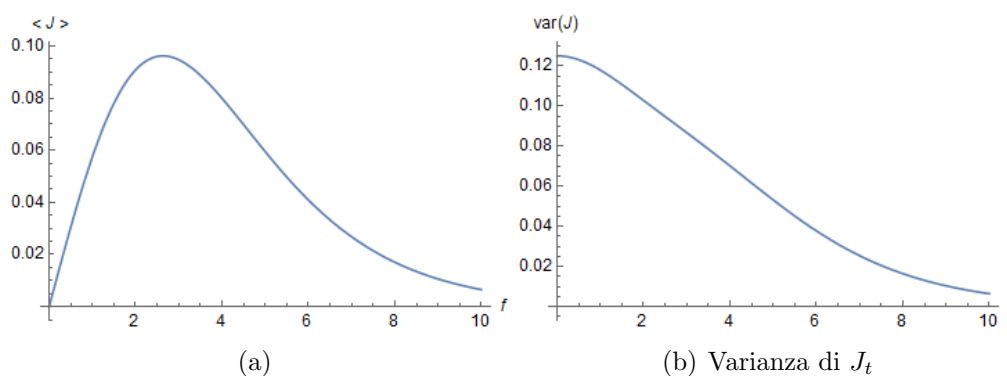


Figura 3.2: Andamento di $\langle J_t \rangle$ e $\text{var}(J_t)$ in funzione della forzante f , nel limite $t \rightarrow \infty$.

Il secondo problema riguarda invece il calcolo della rate function per alcuni valori di f , che riportiamo per completezza (anche se l'andamento di $\langle J_t \rangle$ in funzione della forzante è già stato calcolato mediante $\lambda(k)$). Come sappiamo la rate function risulta essere la trasformata LF della SCGF. Effettuare una trasformata LF comporta tuttavia la necessità di risolvere con Mathematica un'equazione non algebrica, il che in generale non è possibile. Per aggirare questa difficoltà è stato effettuato un plot parametrico tenendo k come parametro. La curva parametrica plottata è definita da $x(k) = \lambda'(k)$, $y(k) = k\lambda'(k) - \lambda(k)$. Non è stata quindi ricavata esplicitamente l'espressione della rate, ma solo il suo grafico. D'altronde, ciò che importa veramente è conoscere il punto in cui questa funzione si annulla. I risultati ottenuti sono i seguenti.

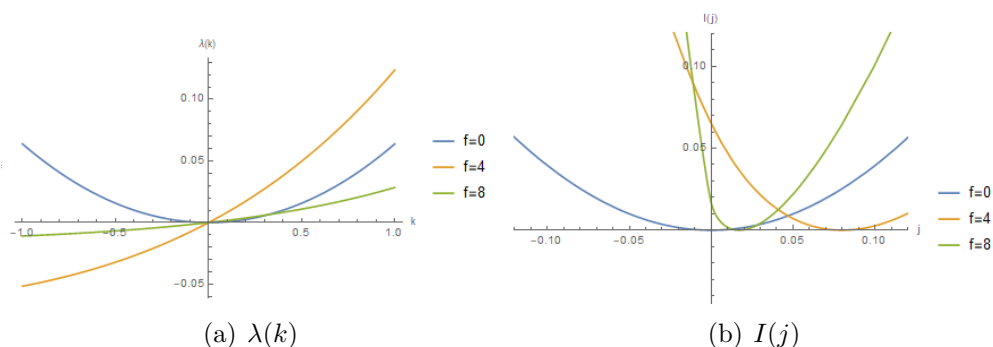


Figura 3.3: SCGF e rate function per $f = 0, 4, 8$.

3.3 Considerazioni sui risultati

Quello che si osserva dai grafici è che la SCGF esiste ed appare differenziabile su tutto \mathbb{R} . Quindi la variabile J_t soddisfa al principio di grandi deviazioni per il teorema di Gärtner-Ellis. Sappiamo allora che nel limite $t \rightarrow \infty$

$$P(J_t = j) \asymp e^{-tI(j)}$$

ove $I(j)$ è la rate function. Notiamo anche che le rate function hanno esattamente la forma attesa: sono tutte convesse (nel senso della definizione 1.3) e ovunque positive tranne in un punto, dove si annullano. Tale punto coincide con il valor medio di J_t per t molto grande, ed infatti si può osservare che gli zeri delle rate per i diversi valori di f giacciono sulla curva del grafico 3.2(a). Vogliamo ora discutere l'andamento di $\langle J_t \rangle$ in funzione di f presentato in figura 3.2(a). Inizialmente, al crescere di f la corrente aumenta, fino ad incontrare un massimo. Successivamente, all'aumentare della forzante la corrente comincia a diminuire, e addirittura mostra la tendenza di azzerarsi per f molto grande. Questo comportamento estremamente controintuitivo è noto come *mobilità differenziale negativa* (o Negative Differential Mobility, NDM), e negli ultimi anni si trova al centro di una serie di studi e di dibattiti ([1], [2]). Inizialmente, si attribuiva la comparsa di questo comportamento al *crowding* del sistema, ossia alla densità di ostacoli e di particelle. In realtà, quello che viene mostrato in [1], è che l'insorgenza di NDM è strettamente legata alla forma delle jumping rates come funzioni f . Si sarebbe infatti potuto scegliere r_0 come indipendente da f , per esempio $r_0 = 1/4$ (modello A in [1]). Svolgendo nuovamente lo stesso calcolo precedente con la nuova matrice M_k si ottiene tuttavia l'andamento mostrato in figura 3.4.

Si evince immediatamente dal grafico che il fenomeno della NDM non è più presente: la corrente è una funzione monotona crescente della forzante.

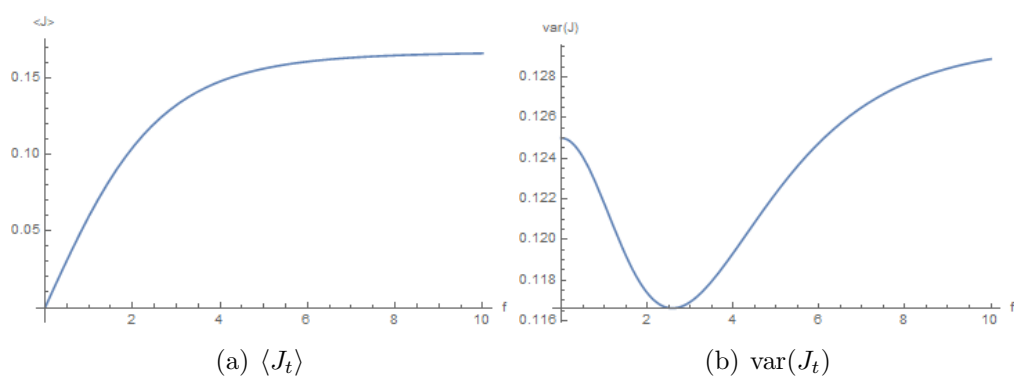


Figura 3.4: Valor medio e varianza della corrente J_t per $r_0 = 1/4$.

Vediamo quindi che, a parità di crowding del sistema (la densità di ostacoli e il numero di particelle è rimasto invariato), l'assunzione di due diverse forme anche per una sola delle jumping rate comporta l'insorgenza o meno di mobilità differenziale negativa.

Conclusioni

Dall'analisi svolta nell'elaborato, appare chiaro un fatto: il passaggio dalla meccanica statistica di equilibrio a quella fuori equilibrio porta con sé un aumento considerevole della difficoltà del problema. Un'eventuale teoria del non equilibrio dovrebbe fornire, come già spiegato nell'introduzione, un metodo per calcolare la densità di probabilità di un'osservabile in funzione anche del tempo, a partire dalla conoscenza delle rate di transizione da una configurazione all'altra. In questo contesto la teoria delle grandi deviazioni risulta uno strumento particolarmente utile: semplicemente tramite il calcolo degli autovalori di una matrice è stato possibile derivare il valor medio e la varianza di J_t , nonché la distribuzione di probabilità $P(J_t = j)$, almeno nel limite $t \rightarrow \infty$.

Il procedimento di applicazione della LDT presentato mostra in ogni caso delle limitazioni non indifferenti legate al numero di configurazioni del sistema: in assenza di simmetrie o di periodicità, in generale le configurazioni possono essere moltissime, e a quel punto diventerebbe necessario non solo scrivere una matrice di dimensione molto grande, ma anche calcolarne gli autovalori (operazione che, già per una matrice quadrata di dimensione dell'ordine delle decine può diventare particolarmente onerosa, se non impossibile, anche per un calcolatore). Esistono metodi alternativi a quello presentato che sono molto più sofisticati, ma chiaramente anche molto più complessi (il più diffuso è il Bethe Ansatz ([4])). Bisogna inoltre tenere in considerazione il fatto che tutti questi metodi si basano comunque sulla master equation 2.2, che a sua volta si basa sull'ipotesi di Markov, la cui validità andrebbe discussa caso per caso.

Tuttavia, è fortemente radicata la convinzione che il legame tra Teoria delle Grandi Deviazioni e Meccanica Statistica vada oltre l'equilibrio, per esempio guardando alla connessione tra master equation e SCGF (sezione 2.3). Per esprimere il concetto con le parole di Touchette ([6]), *“la matematica della Meccanica Statistica, nel suo complesso, è la Teoria delle Grandi Deviazioni, allo stesso modo in cui la Geometria Differenziale è la matematica della Relatività Generale”*.

Bibliografia

- [1] Baiesi M., Stella A., Vanderzande C., *Role of trapping and crowding as sources of negative differential mobility*, Phys. Rep, E 92, 2015
- [2] Bènichou O., Illien P., Oshanin G., Sarracino A., Voituriez R., *Microscopic Theory for Negative Differential Mobility in Crowded Environments*, Phys. Rev. Lett., 113, 2014
- [3] Le Bellac M., *Non equilibrium statistical mechanics*, DEA, Cours aux Houches, agosto 2007, 2007
- [4] Mallick K., *Some recent developments in non-equilibrium statistical physics*, Pramana - J. Phys., 73(3), 417 - 451, 2009
- [5] Touchette H., *Legendre-Fenchel transforms in a nutshell*, 2007, disponibile su: <https://www.ise.ncsu.edu/fuzzy-neural/wp-content/uploads/sites/9/2015/07/or706-LF-transform-1.pdf>
- [6] Touchette H., *The large deviation approach to statistical mechanics*, Phys. Rep., 478, 1-69, 2009
- [7] Van Kampen N.G., *Stochastic processes in physics and chemistry*, North Holland Personal Library, 1992