

MODELLO DI POLIMERI E PASSEGGIATE ALEATORIE*

FRANCESCO CARAVENNA

SOMMARIO. In this talk we describe some probabilistic models of polymer chains interacting with the environment, that undergo a phase transition between a localized regime and a delocalized one. We review the known results on the free energy and on the path properties of the models and we mention the open problems.

1. INTRODUZIONE

1.1. Che cos'è un polimero? Un *polimero* è una grossa molecola costituita da un gran numero di molecole più piccole, dette *monomeri*, unite a formare una catena (cf. Fig. 1). La rilevanza di questa nozione è dovuta all'importanza che i polimeri rivestono in natura. Sono infatti esempi di polimeri:

- DNA, RNA
- Proteine
- Materie plastiche

Di conseguenza, i polimeri costituiscono da lungo tempo un argomento di ricerca centrale in chimica, fisica, biologia, ... In questa conferenza vedremo come anche la matematica possa essere inclusa in questa lista.

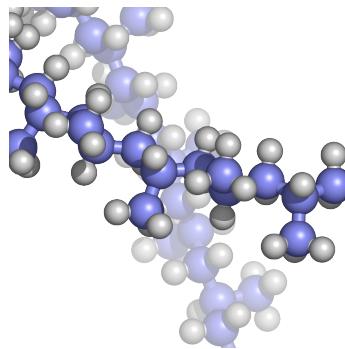


FIGURA 1. Rappresentazione schematica di una catena polimerica.

Data: 28 febbraio 2008.

*Testo della conferenza di 30 minuti tenuta al XVIII Congresso dell'Unione Matematica Italiana, a Bari, il 26 settembre 2007.

1.2. Polimeri e probabilità. Consideriamo i seguenti processi basilari dalla teoria della probabilità:

- la *passeggiata aleatoria semplice* $\{S_n\}_n$ su \mathbb{Z}^d , definita da

$$S_0 = 0, \quad S_n = \sum_{i=1}^n X_i \quad (n \geq 1),$$

dove gli incrementi $\{X_i\}_i$ sono variabili aleatorie indipendenti e con la stessa distribuzione $\mathbf{P}(X_i = \pm e_k) = \frac{1}{2d}$, $\forall k = 1, \dots, d$, dove $\{e_k\}_{k=1,\dots,d}$ indicano i versori coordinati;

- la *passeggiata aleatoria auto-evitante* su \mathbb{Z}^d : fissato $N \in \mathbb{N}$, è definita come la passeggiata aleatoria semplice $\{S_n\}_{0 \leq n \leq N}$ condizionata a non visitare alcun sito più di una volta, cioè condizionata rispetto all'evento $\{S_i \neq S_j \ \forall i \neq j, i \leq N, j \leq N\}$ (cf. Fig. 2).

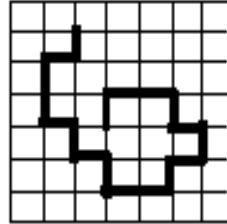


FIGURA 2. Una traiettoria tipica della passeggiata auto-evitante su \mathbb{Z}^2 per $N = 18$.

In che senso questi processi sono legati ai polimeri? Innanzitutto essi possono essere visti come esempi di *polimeri astratti*, in cui gli incrementi giocano il ruolo dei monomeri. Ma soprattutto, questi processi sono i mattoni fondamentali con cui è possibile costruire *modelli probabilistici per una descrizione statistica di polimeri in interazione con l'ambiente*, seguendo i principi della Meccanica Statistica. L'idea di base è che le traiettorie del processo possano modellizzare le configurazioni del polimero. Entriamo più nel dettaglio considerando un esempio specifico, che costituisce l'oggetto di questa conferenza.

1.3. Il problema del copolimero. Consideriamo un *copolimero*, cioè un polimero *disomogeneo*, i cui monomeri differiscono per una sola caratteristica: possono essere *idrofili* o *idrofobi*. Immergiamo questo copolimero in una soluzione costituita da acqua e olio, separati da un'interfaccia approssimativamente piatta (cf. Fig. 3). Per fissare le idee, immaginiamo che i due tipi di monomeri si alternino in qualche modo lungo la catena e che vi sia una maggioranza di monomeri idrofobi.

La domanda basilare è: qual è il comportamento del copolimero? A priori si possono immaginare almeno due scenari radicalmente diversi:

- *Localizzazione all'interfaccia*: il copolimero decide di disporre ciascun monomero (o quantomeno la maggior parte di essi) nel solvente “corretto”, cioè

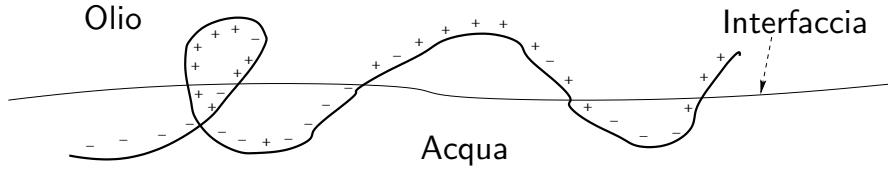


FIGURA 3. Un copolimero, costituito da monomeri idrofobi (+) e idrofili (-), in prossimità di un'interfaccia che separa acqua e olio.

i monomeri idrofili nell'acqua e quelli idrofobi nell'olio, in modo da massimizzare il *guadagno energetico*. Dato che i monomeri idrofobi e idrofili si alternano lungo la catena, per fare ciò il polimero dovrà restare molto vicino all'interfaccia che separa acqua e olio.

- *Delocalizzazione in un solvente*: il polimero potrebbe invece decidere di fluttuare liberamente nell'olio, dato che i monomeri sono per la maggior parte idrofobi. Infatti, alla penalizzazione energetica dovuta ai monomeri idrofili che si trovano nell'olio, si contrappone il *guadagno entropico* dovuto al fatto che, non essendo costretto a stare in prossimità dell'interfaccia, il polimero ha accesso a una porzione molto più ampia dello spazio delle configurazioni.

Quale di questi due scenari prevale? La risposta può dipendere da molte variabili, tra cui ad esempio le caratteristiche intrinseche del copolimero, la forza dell'interazione con i solventi, la temperatura, ... Al variare di queste caratteristiche, l'uno o l'altro scenario può prevalere, dando origine a una *transizione di fase*. È chiaro che il meccanismo fondamentale in gioco è la competizione tra *energia* e *entropia*. Il nostro obiettivo è di rendere conto di questa competizione in modo quantitativo, per mezzo di *modelli probabilistici* basati su *passeggiate aleatorie*.

Quale tipo di passeggiata aleatoria è sensato utilizzare per costruire tali modelli? La scelta più naturale cadrebbe certamente sulle passeggiate auto-evitanti, che permettono di costruire modelli più realistici: infatti il vincolo di non auto-intersecarsi corrisponde fisicamente al fatto che il polimero occupa un volume. Sfortunatamente, a dispetto della semplicità della loro definizione, le passeggiate auto-evitanti sono oggetti matematici estremamente difficili, che costituiscono di per sé un oggetto di ricerca tuttora molto attivo (si veda la monografia [12]). Se si vogliono modellare polimeri in interazione con l'ambiente, come nel caso del copolimero sopra descritto, i modelli costruiti a partire da passeggiate auto-evitanti risultano intrattabili, per lo meno se si è interessati a ottenere risultati rigorosi.

Modelli matematicamente più trattabili, e tutt'altro che banali, si ottengono invece a partire da processi più basilari, quali passeggiate aleatorie ordinarie o *passeggiate dirette*, in cui una componente cioè è deterministica: un esempio tipico è costituito dal processo $\{(n, S_n)\}_{n \in \mathbb{N}}$ a valori in \mathbb{Z}^{d+1} , dove $\{S_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ è la passeggiata aleatoria semplice su \mathbb{Z}^d . Questa è esattamente la situazione su cui ci concentreremo in questa conferenza, nel caso specifico $d = 1$: considereremo cioè modelli bidimensionali (o, più precisamente, (1+1)-dimensionali). Vedremo che, a dispetto dell'apparente rozzezza della loro definizione, i modelli considerati esibiscono fenomeni interessanti ed

estremamente ricchi, permettendo una comprensione dei meccanismi che sono alla base delle transizioni di fase in questo genere di situazioni.

Un elemento chiave del problema del copolimero sopra descritto è la *disomogeneità* del sistema, che in questo caso può essere codificata nella successione dei tipi di monomeri $\omega = +, -, -, \dots$ (cf. Fig. 3). Si distinguono due tipi di modelli, a seconda del modo in cui viene scelta ω :

- *modelli periodici*, in cui ω è una successione deterministica e periodica, fissata a priori: questi modelli sono rilevanti da un lato per le applicazioni ai polimeri sintetici, e dall'altro lato come approssimazione di modelli disordinati;
- *modelli disordinati*, in cui ω è la realizzazione di un processo aleatorio: questi modelli sono rilevanti per le applicazioni biologiche.

Per ciascuna di queste classi, descriveremo i risultati noti e i problemi aperti.

2. MODELLI PERIODICI

2.1. Definizione. Gli ingredienti fondamentali del modello sono:

- la successione $\omega \in \{+1, -1\}^{\mathbb{N}}$ *periodica* dei monomeri, dette anche *cariche*;
- la lunghezza $N \in \mathbb{N}$ del polimero;
- i parametri di interazione $\lambda, h \geq 0$;
- la passeggiata aleatoria semplice $(\{S_n\}, \mathbf{P})$ su \mathbb{Z} .

Seguendo [2], possiamo definire il modello $\mathbf{P}_{N,\omega}^{\lambda,h}$ come modificazione della legge \mathbf{P} della passeggiata aleatoria semplice, mediante la densità (derivata di Radon-Nikodym)

$$\frac{d\mathbf{P}_{N,\omega}^{\lambda,h}}{d\mathbf{P}}(S) := \frac{1}{Z_{N,\omega}^{\lambda,h}} \cdot \exp\left(\mathcal{H}_{N,\omega}^{\lambda,h}(S)\right)$$

dove l'Hamiltoniana (energia) $\mathcal{H}_{N,\omega}^{\lambda,h}$ è definita da

$$\mathcal{H}_{N,\omega}^{\lambda,h}(S) := \lambda \sum_{n=1}^N (\omega_n + h) \operatorname{sign}(S_n),$$

mentre $Z_{N,\omega}^{\lambda,h}$ è la costante di normalizzazione, chiamata *funzione di partizione*. (Per praticità di notazione, la nostra energia ha segno opposto rispetto alle convenzioni della Meccanica Statistica.)

Per una traiettoria illustrativa, si veda la Figura 4. Si noti che il parametro $\lambda \geq 0$ modula la forza globale dell'interazione, e corrisponde fisicamente all'inverso della temperatura assoluta, mentre il parametro h descrive una possibile asimmetria dell'interazione (senza perdere in generalità, si può assumere che $h \geq 0$).

L'idea alla base del modello è che la misura $\mathbf{P}_{N,\omega}^{\lambda,h}$ descriva la distribuzione statistica delle configurazioni del polimero, assegnate le "condizioni esterne" ω, λ, h, N . Ciò a cui siamo interessati sono le proprietà del modello per $N \rightarrow \infty$, il cosiddetto *limite termodinamico*. In analogia con la descrizione euristica data nell'introduzione, si possono immaginare a priori due possibili scenari per le traiettorie di $\mathbf{P}_{N,\omega}^{\lambda,h}$:

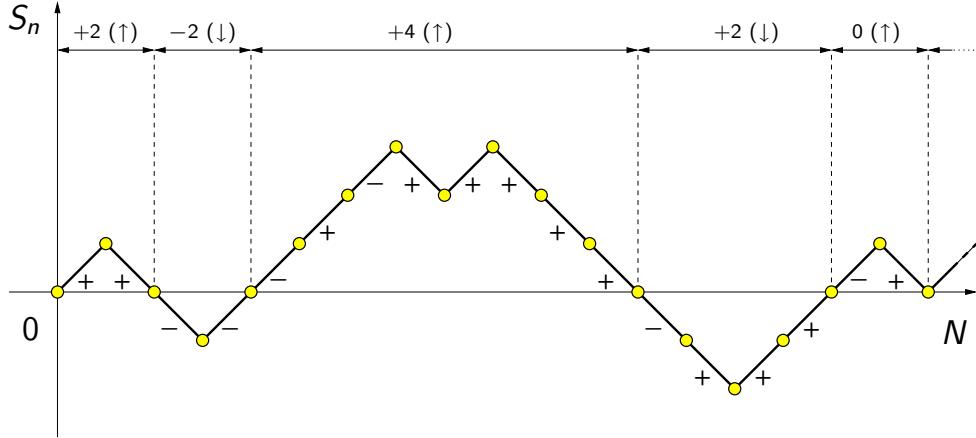


FIGURA 4. Una traiettoria illustrativa del modello $\mathbf{P}_{N,\omega}^{\lambda,h}$. Per ogni escursione sono indicati la somma delle cariche e il solvente visitato.

- *Localizzazione*: le traiettorie restano vicine all’interfaccia, per massimizzare l’energia $\mathcal{H}_{N,\omega}^{\lambda,h}$
- *Delocalizzazione*: le traiettorie preferiscono fluttuare nell’olio, per massimizzare l’entropia di \mathbf{P}

Qual è lo scenario corretto? La risposta dipende da λ, h ? Prima di rispondere a queste domande, bisogna innanzitutto capire come definire precisamente i comportamenti sopra descritti.

2.2. La transizione di fase. Il modo usato in Meccanica Statistica per distinguere tra regime *Localizzato* e regime *Delocalizzato* consiste nel guardare all’asintotica della *funzione di partizione*

$$Z_{N,\omega}^{\lambda,h} := \mathbf{E}\left(\exp(-\mathcal{H}_{N,\omega}^{\lambda,h})\right).$$

Più precisamente, si definisce *energia libera* il tasso di crescita esponenziale di $Z_{N,\omega}^{\lambda,h}$:

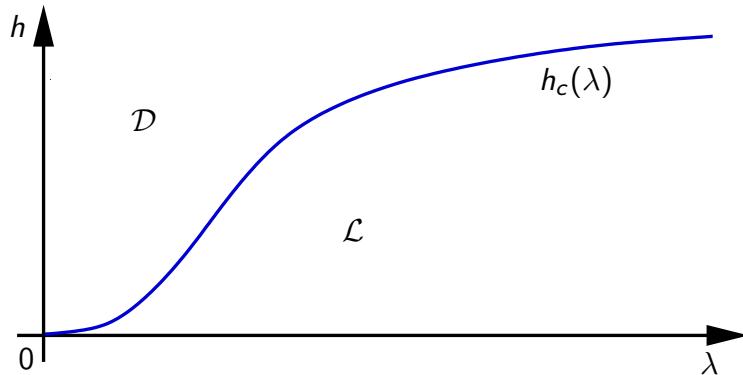
$$f_\omega(\lambda, h) := \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log Z_{N,\omega}^{\lambda,h}.$$

L’esistenza di tale limite si dimostra facilmente con argomenti di super-additività. L’interesse di $f_\omega(\lambda, h)$ è spiegato da questa semplice considerazione: restringendo il valore atteso che definisce $Z_{N,\omega}^{\lambda,h}$ alle traiettorie $\{S_n\}$ che fluttuano nell’olio, cioè per cui $S_n \geq 0$ per ogni $n \leq N$, si ottiene facilmente la stima $f_\omega(\lambda, h) \geq \lambda h$. Quindi λh può essere visto come il contributo all’energia libera dato dalle traiettorie delocalizzate. Possiamo di conseguenza dare una definizione di quando il modello con parametri ω, λ, h è *Localizzato* o *Delocalizzato*, nel modo seguente:

- $\mathcal{L} = \{(\omega, \lambda, h) : f_\omega(\lambda, h) > \lambda h\}$
- $\mathcal{D} = \{(\omega, \lambda, h) : f_\omega(\lambda, h) = \lambda h\}$

Si può obiettare che questa definizione è abbastanza indiretta: a priori non è affatto chiaro se le proprietà dell'energia abbiano un corrispettivo in termini del comportamento delle traiettorie tipiche del modello. Chiariremo questo punto a breve. Per il momento ci concentriamo su un altro genere di questione, di pari importanza: fissata la successione dei monomeri ω , al variare dei parametri λ e h si possono osservare entrambi i regimi \mathcal{L} e \mathcal{D} oppure soltanto uno di essi? Nel primo caso, saremmo in presenza di una transizione di fase: al variare delle condizioni esterne, il sistema può passare da un regime localizzato a un regime delocalizzato. Questo è in effetti quello che accade, come mostra il seguente teorema, dimostrato in [3], che vale per successioni periodiche $\omega \in \mathbb{R}^N$ non costanti e normalizzate in modo da avere media nulla su un periodo (ciò può essere ottenuto semplicemente mediante una traslazione in h).

Teorema 1. *Fissata arbitrariamente la successione ω , al variare di λ e h si osserva una transizione di fase non banale tra un regime Localizzato e un regime Delocalizzato. Nel piano (λ, h) le regioni \mathcal{L} e \mathcal{D} sono separate da una curva critica crescente $\lambda \mapsto h_c(\lambda) = h_c^\omega(\lambda)$, soluzione di un problema variazionale esplicito, tale che $h_c^\omega(\lambda) \sim C_\omega \lambda^3$ per $\lambda \rightarrow 0$.*



La dimostrazione di questo teorema usa tecniche dalla teoria delle grandi deviazioni. Una dimostrazione alternativa, basata sulla teoria del rinnovo, si può trovare in [5]. Il comportamento asintotico della curva critica per $\lambda \rightarrow 0$ è estremamente importante ed è connesso con questioni di *universalità*, a cui accenneremo brevemente nel seguito. Vedremo come il comportamento del modello disordinato sia radicalmente diverso.

2.3. Il comportamento delle traiettorie. Resta aperta la questione di caratterizzare la definizione di localizzazione/delocalizzazione, basata sull'energia libera, in termini del comportamento delle traiettorie tipiche del modello. In altre parole, se i parametri (ω, λ, h) sono nella regione \mathcal{L} (risp. \mathcal{D}), in che senso le traiettorie tipiche di $\mathbf{P}_{N,\omega}^{\lambda,h}$ sono localizzate (risp. delocalizzate)?

Una risposta precisa a questa domanda può essere data studiando il *riscalamento diffusivo* della legge $\mathbf{P}_{N,\omega}^{\lambda,h}$. Più precisamente, si introduce l'interpolazione lineare

$$X_N(t) := \frac{S_{\lfloor Nt \rfloor}}{\sqrt{N}} + (Nt - \lfloor Nt \rfloor) \frac{S_{\lfloor Nt \rfloor + 1} - S_{\lfloor Nt \rfloor}}{\sqrt{N}}, \quad t \in [0, 1],$$

e si studia il limite in legge del processo $\{X_N(t)\}_{t \in [0,1]}$ rispetto alla misura $\mathbf{P}_{N,\omega}^{\lambda,h}$ per $N \rightarrow \infty$. Il risultato, dimostrato in [5], è il seguente, dove $\{B_t\}_{t \geq 0}$ indica un moto Browniano reale standard:

Teorema 2. *Fissati arbitrariamente ω, λ, h con $\lambda > 0$, il riscalamento diffusivo di $\mathbf{P}_{N,\omega}^{\lambda,h}$ converge in legge nello spazio $C([0, 1])$ per $N \rightarrow \infty$:*

- in \mathcal{L} verso il processo banale $X(t) \equiv 0$ (infatti $S_N = O(\log N)$);
- in $\mathring{\mathcal{D}}$ verso il meandro browniano $X(t) = B_t \mid \{B_s \geq 0 : \forall s \leq 1\}$;
- sulla curva critica, cioè se $h = h_c(\lambda)$, verso il browniano riflesso $X(t) = |B_t|$.

Questo teorema dà una caratterizzazione precisa del comportamento localizzato/delocalizzato delle traiettorie, che corrisponde essenzialmente alla definizione data in termini dell'energia libera. “Essenzialmente” perché il comportamento delle traiettorie sulla curva critica risulta diverso da quello all'interno di \mathcal{D} , benché l'energia libera sia in ogni caso nulla.

La dimostrazione di questo teorema è basato sulla teoria del rinnovo. Un'altra caratterizzazione traiettoriale della transizione di fase è data in [6] in termini del limite in legge del processo $\{S_n\}_{n \in \mathbb{N}}$, senza riscalamento, nello spazio $\mathbb{R}^{\mathbb{N}}$.

3. MODELLI DISORDINATI

3.1. Definizione. Il modello è formalmente *lo stesso* del caso periodico:

$$\frac{d\mathbf{P}_{N,\omega}^{\lambda,h}}{d\mathbf{P}}(S) := \frac{1}{Z_{N,\omega}^{\lambda,h}} \cdot \exp(\mathcal{H}_{N,\omega}^{\lambda,h}(S)), \quad \mathcal{H}_{N,\omega}^{\lambda,h}(S) := \lambda \sum_{n=1}^N (\omega_n + h) \operatorname{sign}(S_n),$$

La differenza fondamentale è il modo in cui viene scelta la disomogeneità ω , che non è più deterministica bensì essa stessa *aleatoria*. Più precisamente, $\{\omega_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ è una successione di variabili aleatorie indipendenti e isonome, di legge \mathbb{P} , tali che

$$M(\alpha) := \mathbb{E}(\exp(\alpha \omega_1)) < \infty \quad \forall \alpha \in \mathbb{R}.$$

Senza perdita di generalità, fissiamo inoltre la normalizzazione $\mathbb{E}(\omega_1) = 0, \mathbb{E}(\omega_1^2) = 1$.

Nel sistema sono dunque presenti due diverse sorgenti di aleatorietà, \mathbb{P} e \mathbf{P} , che giocano due ruoli profondamente diversi. Si determina inizialmente la successione ω , distribuita secondo \mathbb{P} ; quindi questa realizzazione ω viene usata come ingrediente “esterno” per definire il modello $\mathbf{P}_{N,\omega}^{\lambda,h}$. La presenza dell'aleatorietà esterna \mathbb{P} (detta “quenched randomness”) è alla base del termine “sistemi disordinati”.

3.2. La transizione di fase. L'energia libera è sempre definita come il tasso di crescita esponenziale della funzione di partizione:

$$f(\lambda, h) := \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log Z_{N,\omega}^{\lambda,h}.$$

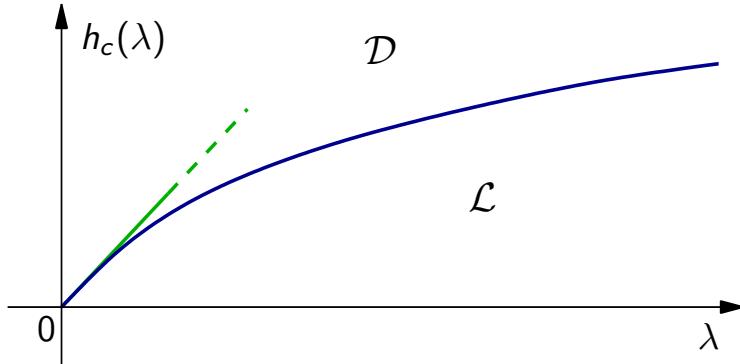
Questo limite esiste $\mathbb{P}(d\omega)$ -q.c. e in $L^1(d\mathbb{P})$ e *non dipende da ω* . Naturalmente $f(\lambda, h)$ dipende dalla scelta della legge di ω_1 .

Esattamente come nel caso periodico, il contributo all'energia libera delle traiettorie delocalizzate nell'olio vale λh . Di conseguenza, fissata la legge di ω_1 , dividiamo il piano (λ, h) nelle regioni

- $\mathcal{L} = \{(\lambda, h) : f(\lambda, h) > \lambda h\}$
- $\mathcal{D} = \{(\lambda, h) : f(\lambda, h) = \lambda h\}$

Il legame tra questa definizione, basata sull'energia libera, e le proprietà traiettoriali di $\mathbf{P}_{N,\omega}^{\lambda,h}$ è un problema abbastanza delicato nel caso disordinato, a cui faremo riferimento brevemente nelle conclusioni. Ci concentreremo piuttosto sulla caratterizzazione del diagramma di fase, cominciando col seguente risultato, dimostrato in [2].

Teorema 3. *Fissata la legge di ω_1 , al variare di λ e h si osserva una transizione di fase non banale tra un regime Localizzato e un regime Delocalizzato. Nel piano (λ, h) le regioni \mathcal{L} e \mathcal{D} sono separate da una curva critica crescente $\lambda \mapsto h_c(\lambda)$, tale che $h_c(\lambda) \sim m\lambda$ per $\lambda \rightarrow 0$, con $m > 0$.*



Benché la situazione possa apparire qualitativamente simile al caso periodico, c'è una differenza sostanziale nel comportamento della curva critica per $\lambda \rightarrow 0$. Questo regime di debole accoppiamento è estremamente interessante: infatti è possibile definire una versione continua del nostro modello, costruita utilizzando moti Browniani invece che passeggiate aleatorie, che risulta essere il limite di scala del modello discreto [2]. La costante m , che dà la tangente all'origine della curva critica $h_c(\lambda)$, determina completamente il diagramma di fase del modello continuo ed è ritenuta una quantità *universale*, cioè per larga parte insensibile ai dettagli del modello (per esempio, in [9] è stato dimostrato che m risulta largamente indipendente dalla legge di ω_1).

3.3. La curva critica. Uno dei primi problemi è ottenere maggiori informazioni sulla curva critica. Infatti, a differenza del caso periodico, nel caso disordinato non è nota alcuna formulazione esplicita per $h_c(\lambda)$.

Introduciamo la famiglia di curve indicizzata da $q > 0$:

$$h^{(q)}(\lambda) := \frac{\log M(-2q\lambda)}{2q\lambda}, \quad \text{dove } M(\alpha) := \mathbb{E}(\exp(\alpha\omega_1)).$$

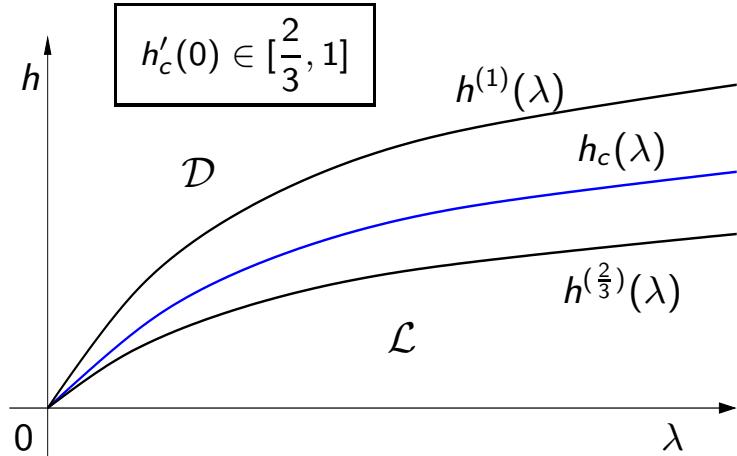
Si noti che $\frac{d}{d\lambda} h^{(q)}(\lambda)|_{\lambda=0} = q$. La ragione si introducono queste curve è che esse sono apparse a più riprese nella letteratura fisica come *congetture per la vera curva critica*. Più precisamente, è stato congetturato che:

- $h_c(\cdot) = h^{(1)}(\cdot)$ [7, 16]
- $h_c(\cdot) = h^{(2/3)}(\cdot)$ [13, 14]

È interessante osservare che a queste congetture corrisponde il seguente teorema, dimostrato in [1].

Teorema 4. *Per ogni $\lambda \geq 0$ vale la seguente relazione:*

$$h^{(2/3)}(\lambda) \leq h_c(\lambda) \leq h^{(1)}(\lambda).$$



In particolare, questo risultato mostra che la tangente all'origine $m = h'_c(0)$ della curva critica soddisfa

$$\frac{2}{3} \leq m \leq 1.$$

Le evidenze numeriche sembrano indicare che la vera curva critica non coincide né con $h^{(2/3)}(\cdot)$ né con $h^{(1)}(\cdot)$, e che $m \in (\frac{2}{3}, 1)$. Il problema di dimostrare rigorosamente queste congetture è rimasto completamente aperto per diversi anni. Recentemente in [15] è stato dimostrato che, per una larga classe di distribuzioni di ω_1 e per λ sufficientemente grande, effettivamente $h_c(\lambda) < h^{(1)}(\lambda)$. Questo è al momento l'unico risultato rigoroso disponibile.

È tuttavia possibile, combinando le osservazioni numeriche con argomenti teorici, fornire argomenti di tipo statistico che mostrano in maniera estremamente convincente che $h_c(\lambda) > h^{(2/3)}(\lambda)$, cf. [4]. Il punto di partenza è la seguente osservazione, che segue da argomenti di super-additività:

$$(\lambda, h) \in \mathcal{L} \iff \exists N \in \mathbb{N} : \mathbb{E}(\log Z_{N,\omega}^{\lambda,h}) > \lambda h.$$

Questo mostra che la localizzazione è un fenomeno di volume finito. Per dimostrare che $h_c(\lambda) > h^{(2/3)}(\lambda)$, per un fissato λ , è dunque sufficiente trovare $N \in \mathbb{N}$ tale che

$$\mathbb{E}(\log Z_{N,\omega}^{\lambda,h^{(2/3)}(\lambda)}) > \lambda h.$$

Calcolare numericamente questo valore atteso è numericamente improponibile per $N \gtrsim 10$, mentre i valori di N per cui la relazione è vera sono empiricamente almeno $N \approx 10^3$. È qui che entrano in gioco considerazioni statistiche. Infatti, benché non sia possibile calcolare esattamente $\mathbb{E}(\log Z_{N,\omega}^{\lambda,h})$, esiste una tecnica molto semplice per calcolare esattamente $Z_{N,\omega}^{\lambda,h}$ in $O(N^2)$ passi, per un qualunque ω fissato. L'idea è che, se la variabile aleatoria $\log Z_{N,\omega}^{\lambda,h}$ ha buone proprietà di concentrazione attorno al suo valore medio, è sufficiente calcolarla per un numero ristretto di ω per avere informazioni significative su $\mathbb{E}(\log Z_{N,\omega}^{\lambda,h})$. Più precisamente, si può eseguire un test statistico prendendo come ipotesi nulla

$$H_0 : \mathbb{E}(\log Z_{N,\omega}^{\lambda,h}) \leq \lambda h.$$

Dato che $\omega \mapsto \log Z_{N,\omega}^{\lambda,h}$ è una funzione Lipschitziana su \mathbb{R}^N , si possono applicare le potenti *disuguaglianze di concentrazione*, cf. [11], per dare una stima dall'alto esplicita sulla probabilità di errore di prima specie. A questo punto non resta che calcolare $\log Z_{N,\omega}^{\lambda,h}$ per un numero sufficiente di ω , distribuite secondo \mathbb{P} (prodotte mediante un generatore di numeri pseudo-casuali), e si ottiene che il p -value del test risulta minore di 10^{-5} . Questa procedura può essere ripetuta per diversi valori di λ , e porta alla conclusione che $h_c(\lambda) > h^{(2/3)}(\lambda)$, con un livello di confidenza estremamente elevato. Per maggiori dettagli, si veda la discussione in [4].

3.4. Conclusioni. In definitiva, per quanto riguarda l'energia libera e la curva critica del modello disordinato, c'è una buona comprensione qualitativa generale. Restano però alcuni punti da chiarire, in particolare l'individuazione della curva critica. Un altro aspetto importante riguarda la regolarità della transizione di fase, di cui non abbiamo parlato: è noto in grande generalità che è almeno del secondo ordine, cf. [10].

Per quanto riguarda i risultati traiettoriali, osserviamo che c'è una buona comprensione della fase localizzata. Per la fase delocalizzata sono stati ottenuti risultati interessanti in [9], ma molte questioni sono ancora aperte. Per maggiori dettagli, si veda la recente monografia [8] e le referenze ivi citate.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] T. Bodineau and G. Giacomin, *On the localization transition of random copolymers near selective interfaces*, J. Statist. Phys. **117** (2004), 801–818.
- [2] E. Bolthausen and F. den Hollander, *Localization transition for a polymer near an interface*, Ann. Probab. **25** (1997), 1334–1366.
- [3] E. Bolthausen and G. Giacomin, *Periodic copolymers at selective interfaces: a large deviations approach*, Ann. Appl. Probab. **15** (2005), 963–983.
- [4] F. Caravenna, G. Giacomin and M. Gubinelli, *A numerical approach to copolymers at selective interfaces*, J. Statist. Phys. **122** (2006), 799–832.
- [5] F. Caravenna, G. Giacomin and L. Zambotti, *A renewal theory approach to periodic copolymers with adsorption*, Ann. Appl. Probab. **17** (2007), 1362–1398.
- [6] F. Caravenna, G. Giacomin and L. Zambotti, *Infinite volume limits of polymer chains with periodic charges*, Markov Process. Related Fields **13** (2007), 697–730.
- [7] T. Garel, D. A. Huse, S. Leibler and H. Orland, *Localization transition of random chains at interfaces*, Europhys. Lett. **8** (1989), 9–13.
- [8] G. Giacomin, *Random polymer models*, Imperial College Press (2007), World Scientific.
- [9] G. Giacomin and F. L. Toninelli, *Estimates on path delocalization for copolymers at interfaces*, Probab. Theory Relat. Fields **133** (2005), 464–482.
- [10] G. Giacomin and F. L. Toninelli, *Smoothing effect of quenched disorder on polymer depinning transitions*, Comm. Math. Phys. **266** (2006), 1–16.
- [11] M. Ledoux, *The concentration of measure phenomenon*, Mathematical Surveys and Monographs, Vol. **89**, American Mathematical Society (2001).
- [12] N. Madras and G. Slade, *The self-avoiding walk*, Probability and Its Applications, Birkhäuser, Boston (1996).
- [13] C. Monthus, *On the localization of random heteropolymers at the interface between two selective solvents*, Eur. Phys. J. B **13** (2000), 111–130.
- [14] J.-U. Sommer, S. Stepanow and I. Ya. Erukhimovich, *Localization transition of random copolymers at interfaces*, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), 4412–4416.
- [15] F. L. Toninelli, *Disordered pinning models and copolymers: beyond annealed bounds*, Ann. Appl. Probab. (to appear) (arXiv.org: 0709.1629v1 [math.PR])
- [16] A. Trovato and A. Maritan, *A variational approach to the localization transition of heteropolymers at interfaces*, Europhys. Lett. **46** (1999), 301–306.

DIPARTIMENTO DI MATEMATICA PURA E APPLICATA, UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA,
VIA TRIESTE 63, 35121 PADOVA, ITALY

E-mail address: francesco.caravenna@math.unipd.it