

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA
LA SAPIENZA

FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI

TESI DI LAUREA IN FISICA
A.A. 2000/2001

**Un metodo per la misurazione delle temperature interne
negli stati stazionari fuori equilibrio**

RELATORE:

PROF. *Giancarlo Ruocco*

LAUREANDO:

Francesco Zamponi

Indice

1	Temperature effettive	5
1.1	Misurazioni di temperatura	5
1.1.1	Termodinamica	5
1.1.2	Meccanica statistica	6
1.2	Il teorema di fluttuazione-dissipazione	7
1.2.1	Formula di Kubo	8
1.2.2	Il teorema di fluttuazione-dissipazione	9
1.3	Due scale di tempo: i vetri strutturali	10
1.3.1	Un esempio	10
1.3.2	La transizione vetrosa	11
1.4	Violazioni di FDT	17
1.4.1	Raggiungimento dell'equilibrio	18
1.4.2	Invecchiamento	19
1.4.3	Vetri strutturali	20
1.5	Una possibile caratterizzazione dei vetri strutturali	21
1.5.1	Il parametro d'ordine $P(q)$	22
1.5.2	Campo medio: i p-spin	25
1.5.3	L'estensione del campo medio	28
1.5.4	Conclusioni	31
1.6	La superficie di energia potenziale	33
1.6.1	Bacini e strutture inerenti	33
1.6.2	Basse temperature	35
1.6.3	Fuori equilibrio	36
1.6.4	Una misura fuori equilibrio?	37
1.7	Stati stazionari fuori dall'equilibrio	39
1.7.1	Idrodinamica e produzione di entropia	40
1.7.2	Descrizione microscopica	43
1.7.3	Formula di Kubo e relazioni di Onsager	45
1.7.4	Il teorema di fluttuazione di Gallavotti e Cohen	46
1.7.5	Sistemi con una dinamica lenta	48
1.7.6	Strutture inerenti	52

2	Metodi alternativi a FDT per la misurazione delle temperature interne	55
2.1	Misurazione della temperatura tramite un oscillatore armonico	55
2.1.1	La funzione di Green	56
2.1.2	La soluzione completa	57
2.1.3	Il limite a tempi lunghi	58
2.1.4	Discussione del risultato	59
2.1.5	Un calcolo esatto	60
2.2	Il caso non stazionario	61
2.2.1	Discussione del risultato	63
2.3	Definizione generale di termometro fuori dall'equilibrio	64
2.3.1	Il caso dell'oscillatore	66
2.4	E' possibile misurare la temperatura interna tramite il teorema di fluttuazione?	67
3	Risultati numerici	69
3.1	L'equilibrio	69
3.2	Il sistema sotto shear: risultati preliminari	73
3.2.1	Fluttuazioni di "densità" di particella singola: $F_s(q; t)$	76
3.2.2	Diffusione: MSD	81
3.3	L'oscillatore armonico accoppiato al sistema sotto shear	84
3.3.1	Presentazione dei risultati	85
3.3.2	Confronto con la teoria	86
4	Risultati sperimentali	93
4.1	Diffusione della luce	93
4.1.1	Bilancio dettagliato	96
4.1.2	Tecniche sperimentali	97
4.2	Realizzazione di una cella per misure sotto shear	97
4.2.1	La parte meccanica	98
4.2.2	Turbolenza	99
4.2.3	Diffusione della luce: geometria e allineamento	102
4.3	Il campione utilizzato	103
4.4	Risultati preliminari	106
4.5	Possibili sviluppi	107
4.5.1	Misurazione della risposta tramite ISTS	107
4.5.2	Accoppiamento di un oscillatore armonico al sistema	107

Signori,

non vi stancherò elencando tutte le ragioni che rendono la vita insopportabile in questo quartiere. Siamo cresciuti nella fame, ignoranti, in abitazioni anguste. Per non parlare dell'aria insopportabile degli autobus, delle loro improbabili fermate.

Questo è il quartiere più disastroso del mondo. A causa dei ragazzini e dei cani è impossibile passeggiare in pace.

Dobbiamo nasconderci come lebbrosi. Ci disprezzano, ci sputano addosso, come se non fossimo cittadini di una nazione fiera e indipendente. Un giorno una nonnetta mi ha mollato una pedata perché avevo aperto bocca.

Non sono un cane, e so che anche voi avete il vostro orgoglio. Per questo siamo qui, basta con le lamentele!

Partiamo. Non è una decisione facile. Le nostre radici sono qui. Qualcuno dovrà sacrificare la propria infanzia, i ricordi e la famiglia. "Quando l'albero è marcio, bisogna strappare il ramo".

Abbiamo tutti sentito parlare di Eira, il quartiere dall'altro lato della città. Lì l'aria è pura, le strade sono ampie. Ed è lì che andremo stasera.

E' un'avventura pericolosa, che impegna la vostra responsabilità. [1]

Introduzione

Obiettivi

Questa tesi costituisce l'inizio di un articolato programma di ricerca; solo alcuni dei risultati raggiunti sono quindi soddisfacenti. Altri sono preliminari e avranno bisogno di un lungo lavoro di approfondimento e verifica. Il programma si pone come obiettivo la caratterizzazione degli stati stazionari fuori dall'equilibrio di sistemi fisici in cui sono presenti tempi di rilassamento molto lunghi rispetto ai tempi tipici di un esperimento, come i liquidi sottoraffreddati e i vetri.

Gradi di libertà strutturali

La dinamica di questi sistemi presenta generalmente una scala di tempo “veloce”, associata alle oscillazioni delle particelle intorno a una posizione di equilibrio locale della struttura, e una scala di tempo “lenta” associata alle modificazioni della struttura, causate da processi cooperativi che coinvolgono gruppi di particelle. La dinamica “veloce” avviene sulle scale di tempo tipiche delle vibrazioni fononiche, per cui le frequenze caratteristiche sono dell'ordine di 10^{13} Hz; mentre la dinamica “lenta” avviene su una scala di tempo che dipende fortemente dalla temperatura, e può variare tra qualche secondo e migliaia di anni. Si trova che per temperatura sufficientemente bassa i gradi di libertà responsabili delle due dinamiche sono debolmente accoppiati tra loro, per cui il sistema può essere considerato come un insieme di oscillatori armonici, le “vibrazioni” intorno alle configurazioni di equilibrio, debolmente accoppiati con un sistema, la struttura, in grado di “saltare” tra stati di equilibrio diversi, con una dinamica simile a quella di un processo di Markov.

Invecchiamento

Se il sistema viene preparato ad alta temperatura i due sottosistemi sono all'equilibrio tra loro e con il bagno termico. Sottraendo bruscamente calore ai gradi di libertà vibrazionali, e mantenendone poi costante la temperatura tramite un termostato, si porta il sistema lontano dall'equilibrio. In particolare la struttura si viene a trovare in una configurazione molto diversa da quelle di equilibrio alla nuova temperatura; per cui inizia a rilassare verso il nuovo stato di equilibrio. Questo processo ha, ovviamente, un tempo caratteristico dell'ordine del tempo di rilassamento strutturale alla nuova temperatura, che può essere, come abbiamo detto, dell'ordine di migliaia di anni. Per questo, in una tipica situazione sperimentale, un

vetro è sempre lontano dall'equilibrio. Per descrivere termodinamicamente il processo di invecchiamento è stato introdotto il concetto di temperatura effettiva. Si dimostra infatti, in virtù della separazione delle scale temporali e del debole accoppiamento, che è possibile associare una temperatura ai gradi di libertà strutturali diversa da quella dei gradi configurazionali. All'inizio del processo di invecchiamento tale temperatura è uguale a quella a cui il sistema era all'equilibrio; mentre la struttura rilassa verso l'equilibrio, essa decresce tendendo alla temperatura vibrazionale. La presenza di questa temperatura effettiva modifica l'usuale relazione di fluttuazione-dissipazione, valida all'equilibrio. Si dimostra inoltre che essa controlla gli scambi di calore tra il sistema e un "termometro" ad esso accoppiato, purché la costante di tempo del termometro sia dell'ordine dei tempi di rilassamento strutturali.

Problemi sperimentali

La temperatura effettiva può quindi essere misurata in due modi diversi:

- ◊ Misurando le funzioni di correlazione e di risposta di una qualunque osservabile del sistema, e utilizzando la relazione di fluttuazione-dissipazione generalizzata.
- ◊ Accoppiando al sistema un termometro il cui tempo di risposta sia dell'ordine del tempo di rilassamento strutturale.

La studio della relazione esistente tra questi due metodi, che si rivela di fatto abbastanza complicata, è uno degli obiettivi di questo lavoro. Osserviamo che il secondo metodo è enormemente più semplice, dal momento che in genere risulta difficile misurare sperimentalmente funzioni di correlazione e risposta associate alla stessa osservabile. E' evidente però che la misurazione della temperatura effettiva durante il processo di invecchiamento è molto difficile: essa, infatti, evolve con un tempo caratteristico dell'ordine di quello necessario alla sua misurazione.

Stati stazionari

Si studia quindi una classe particolare di stati stazionari fuori equilibrio: quelli che si ottengono imponendo al sistema dei vincoli esterni tali da cedere calore ai gradi di libertà strutturali, sottraendo poi questo calore mediante un termostato accoppiato ai gradi di libertà vibrazionali. E' stato infatti osservato che anche in questo caso il sistema presenta una temperatura effettiva associata alla dinamica strutturale; intuitivamente si può pensare che il calore ceduto alla struttura fluisca verso il sistema vibrazionale, e da qui verso il termostato, con un tempo caratteristico dell'ordine del tempo di rilassamento strutturale. E' chiaro che in questa situazione i gradi di libertà strutturali si trovano a una temperatura più alta di quella del termostato.

Termodinamica a due temperature

Il concetto di temperatura effettiva sembra quindi molto importante per stabilire una corrispondenza tra gli stati attraversati dal sistema durante l'invecchiamento e gli stati stazionari del tipo discusso in precedenza. Tale corrispondenza è necessariamente termodinamica, dal

momento che la dinamica microscopica sottostante è certamente molto diversa. La possibilità di ottenere stati stazionari collegabili con gli stati attraversati dal sistema durante l'invecchiamento permetterebbe di “bloccare” l'invecchiamento stesso e di compiere misure altrimenti molto difficili.

Risultati ottenuti

E' stato dimostrato recentemente, come abbiamo già visto, che la temperatura effettiva controlla gli scambi di calore del sistema con un termometro il cui tempo di risposta sia dell'ordine dei tempi associati alla dinamica lenta; si ottiene così, oltre a una precisa caratterizzazione termodinamica di questa temperatura, un metodo operativo per la sua misurazione.

In questa tesi si è verificato al calcolatore il corretto funzionamento di questo metodo. Inoltre è stata progettata e realizzata una cella per misure di diffusione della luce che permette di generare uno stato stazionario fuori equilibrio appartenente alla classe descritta in precedenza. Utilizzando questa cella sarà possibile, in futuro, misurare la temperatura effettiva con entrambi i metodi descritti in precedenza.

Durante questo lavoro sono state elaborate alcune idee che, per ragioni di tempo, non sono state sviluppate; sono riportate nei paragrafi 1.6.4 e 2.4. L'approfondimento di queste idee potrebbe far parte del progetto di ricerca di cui si è parlato all'inizio; ogni commento o critica al riguardo è quindi molto utile.

Struttura

Nel capitolo 1 viene presentata una rassegna dei risultati più recenti che riguardano la definizione della temperatura effettiva; si cerca in particolare di mettere in luce le previsioni che si ottengono a partire dalle varie teorie. Si discute prima l'introduzione della temperatura effettiva durante l'invecchiamento, e poi l'estensione di questo concetto agli stati stazionari fuori equilibrio. Nel capitolo 2 si discute l'interpretazione della temperatura effettiva come parametro che controlla gli scambi di calore del sistema con termometri “lenti”; si vede che questa proprietà è una utile definizione operativa di temperatura fuori dall'equilibrio. Si discutono infine alcuni possibili metodi alternativi per la sua misurazione. Nel capitolo 3 vengono presentati i risultati ottenuti dalle simulazioni al calcolatore: in particolare si verifica il corretto funzionamento di uno dei metodi descritti nel capitolo 2. Nel capitolo 4 si discute il progetto della cella e alcune possibilità per il suo utilizzo; vengono poi presentati alcuni risultati preliminari.

Notazioni

Per la trasformata di Fourier utilizziamo la notazione “relativistica”:

$$f(q, \omega) = \int d^3r dt e^{i(\omega t - q \cdot r)} f(r, t) . \quad (1)$$

Per i tempi utilizziamo la seguente notazione:

t	Tempo
t'	Tempo a cui viene acceso il campo esterno
t_w	Tempo trascorso dal sistema lontano dall'equilibrio
τ	$t - t'$
τ_α	Tempo di rilassamento strutturale
α	$\frac{1}{\tau_\alpha}$
τ_β	Tempo di rilassamento vibrazionale
τ_c	Tempo di equilibratura del termometro
α_c	$\frac{1}{\tau_c}$
γ	<i>Shear rate</i>

Qualora la funzione di correlazione presenti un unico tempo di rilassamento utilizzeremo convenzionalmente la notazione τ_α .

Per le temperature utilizziamo le notazioni classiche dei vetri strutturali:

T_{eff}	Temperatura associata al fattore di violazione di FDT
T_{int}	Temperatura interna termodinamica
T_c	Transizione dinamica nella teoria di <i>mode-coupling</i>
T_g	Transizione vetrosa definita da $\tau_\alpha = 100$ s
T_K	Transizione termodinamica (anche per i <i>p-spin</i>)
T_0	Temperatura di divergenza di τ_α secondo la legge di Vogel-Fulcher
T_m	Temperatura di fusione del cristallo

Capitolo 1

Temperature effettive

I vetri strutturali non sono all'equilibrio sulle scale di tempo umane. Per la loro descrizione macroscopica non si possono quindi utilizzare i metodi usuali della meccanica statistica e della termodinamica. In particolare la misura di Gibbs, che è alla base della descrizione statistica dei sistemi hamiltoniani, non è adatta alla descrizione dei vetri sui tempi caratteristici di un esperimento. L'esistenza o meno dello stato vetroso come stato di equilibrio non è ancora accertata; tuttavia la soluzione di questo problema è sicuramente secondaria rispetto all'esigenza di descrivere questi sistemi lontano dall'equilibrio. La loro dinamica è in genere separabile in una parte “veloce”, legata in genere ai gradi di libertà vibrazionali (gradi di libertà interni delle molecole e oscillazioni intorno a posizioni di equilibrio), e una “lenta”, in genere dovuta a riarrangiamenti della struttura che coinvolgono gruppi di particelle. Si trova che questa separazione porta naturalmente all'introduzione di una seconda temperatura associata alla dinamica lenta; il concetto di temperatura effettiva così introdotto si rivela molto utile per la costruzione della termodinamica lontano dall'equilibrio.

1.1 Misurazioni di temperatura

Prima di affrontare la discussione sul significato delle “temperature effettive” conviene riepilogare brevemente il modo in cui viene introdotto il concetto di temperatura in termodinamica e in meccanica statistica.

1.1.1 Termodinamica

La temperatura viene definita in termodinamica dal cosiddetto “principio zero”, che afferma che quando due corpi A e B sono all'equilibrio termodinamico esiste una funzione $f_{AB}(p_A, V_A; p_B, V_B)$ tale che

$$f_{AB}(p_A, V_A; p_B, V_B) = 0 ; \quad (1.1)$$

la pressione p e il volume V del sistema sono definiti meccanicamente. Deve poi valere una proprietà transitiva: se A è all'equilibrio con B e B è all'equilibrio con C , allora anche A e

C sono all'equilibrio. Possiamo quindi usare la (1.1) per esplicitare p_B ,

$$p_B = \theta_A(V_B; p_A, V_A) = \theta_C(V_B; p_C, V_C) , \quad (1.2)$$

e utilizzare B come sistema di riferimento; consideriamo quindi V_B fissato. Allora

$$\theta_A(p_A, V_A) = \theta_C(p_C, V_C) . \quad (1.3)$$

Utilizzando un sistema di riferimento come “termometro”, abbiamo definito una funzione $\theta(p, V)$ tale che all'equilibrio $\theta_A = \theta_C$. Applicando i principi della termodinamica a un ciclo di Carnot si dimostra che esiste una funzione $T(p, V) \propto \Phi(\theta(p, V))$ tale che lungo un ciclo reversibile

$$\int \frac{\delta Q}{T} = 0 . \quad (1.4)$$

L'ultima formula è detta teorema di Carnot e completa la definizione di temperatura; non dimostriamo le ultime affermazioni che sono discusse esaurientemente in [5]. La “temperatura” T risulta quindi definita dalle due seguenti condizioni:

◊ Per due sistemi all'equilibrio si ha $T_A = T_B$.

◊ Lungo una trasformazione reversibile esiste una funzione di stato S , detta “entropia”, tale che $dS = (dU + pdV)/T$, come segue dalla (1.4).

A questo punto per misurare la temperatura si può, in linea di principio, scegliere un sistema di riferimento (ad esempio acqua al punto triplo, a cui assegnare $T_{rif} = 273.16K$) e misurare la temperatura di un altro corpo attraverso un ciclo reversibile che operi usando come sorgenti il sistema di riferimento e il sistema di cui si vuole misurare la temperatura. Si avrà

$$T = T_{rif} \frac{|Q|}{|Q_{rif}|} , \quad (1.5)$$

dove Q e Q_{rif} sono le quantità di calore scambiate con il sistema e il sistema di riferimento rispettivamente. Nella termodinamica dell'equilibrio la temperatura controlla gli scambi di calore tra sistemi posti a contatto termico, indipendentemente dai dettagli dell'interazione e dalle sue scale di tempo caratteristiche.

1.1.2 Meccanica statistica

In meccanica statistica si cerca di trovare una definizione microscopica delle grandezze termodinamiche che riproduca la condizione $dS = (dU + pdV)/T$ [2]. Si introduce a questo scopo l' “ipotesi ergodica” e da questa si deriva una descrizione statistica del sistema, supposto isolato, sulla superficie ad energia costante (*ensemble* microcanonico); si definisce opportunamente una funzione entropia $S(U, V)$ e si verifica poi che le sue derivate siano consistenti con $dS = (dU + pdV)/T$. Si ottiene perciò la temperatura associata all'*ensemble* microcanonico:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} . \quad (1.6)$$

Si passa poi a descrivere un sottosistema del sistema isolato la cui energia non è più fissata. Si ricava così [56] che la misura che descrive il sottosistema è la *misura di Gibbs* definita sullo spazio delle configurazioni $[C]$ del sottosistema di hamiltoniana $H[C]$:

$$f[C] = \frac{1}{Z} e^{-\beta H[C]} , \quad (1.7)$$

dove il parametro $\beta = 1/T$ viene identificato con l'inverso della temperatura microcanonica del sistema più grande, pensato come “bagno termico”. A partire dalla misura di Gibbs si deriva poi per un sistema classico il noto principio di equipartizione dell'energia che afferma che qualunque grado di libertà armonico x ($H \propto x^2$) ha una energia media pari a $T/2$. La temperatura può quindi essere interpretata, per un sistema classico, come l'energia cinetica media delle particelle di cui il sistema è composto:

$$T = \frac{2}{Nd} K , \quad (1.8)$$

dove N è il numero di particelle del sistema, K l'energia cinetica totale e d la dimensione dello spazio. L'interpretazione microscopica della temperatura è stato uno dei successi più importanti della meccanica statistica; osserviamo però che per un sistema quantistico tale interpretazione è più difficile dal momento che non si può più dimostrare il principio di equipartizione [2]. Esiste però un teorema che permette di dare un “significato microscopico” alla temperatura anche nel caso quantistico.

1.2 Il teorema di fluttuazione-dissipazione

Tale teorema è detto *teorema di fluttuazione-dissipazione*. Dal momento che la definizione di temperatura effettiva è basata su una generalizzazione di questo teorema, è opportuno darne la dimostrazione. Trattiamo il caso quantistico, che è più semplice ed è interessante per l'interpretazione microscopica della temperatura; la dimostrazione nel caso classico segue un ragionamento analogo [54]. Date due osservabili $A(t)$ e $B(t)$, relative a un sistema di hamiltoniana H_0 , si definisce la loro funzione di correlazione

$$C_{BA}(t, t') = \frac{1}{2} \langle \{B(t), A(t')\} \rangle , \quad (1.9)$$

e la funzione di risposta della variabile B associata a una perturbazione esterna coniugata ad A , della forma $V(t) = -a(t)A(t)$, come:

$$R_{BA}(t, t') = \frac{\delta \langle B(t) \rangle_a}{\delta a(t')} \Big|_{a=0} , \quad (1.10)$$

dove $\delta/\delta a(t)$ indica la derivata funzionale rispetto ad $a(t)$.

1.2.1 Formula di Kubo

Per trovare una espressione per la funzione di risposta, calcoliamo la variazione di $\langle B \rangle$ in presenza della perturbazione $V(t)$; conviene utilizzare la rappresentazione di interazione [3]

$$\rho_I(t) = e^{-iH_0 t/\hbar} \rho_s(t) e^{iH_0 t/\hbar} , \quad (1.11)$$

dove ρ è la matrice densità che descrive statisticamente il sistema, analogamente a una distribuzione di probabilità sullo spazio delle fasi per un sistema classico [56]. Ricordiamo che la trasformazione (1.11) per la matrice densità ha il segno opposto davanti ad H_0 rispetto a quella per gli altri operatori. Come si potrà verificare a posteriori, la potenza assorbita dal sistema per effetto della perturbazione è di ordine a^2 , per cui si può assumere, al prim'ordine in a , che il sistema sia isolato e utilizzare l'equazione di evoluzione per ρ :

$$i\hbar \frac{\partial \rho_I(t)}{\partial t} = [V_I(t), \rho_I(t)] . \quad (1.12)$$

Tenendo conto che la parte di equilibrio di ρ ha la stessa forma in tutte le rappresentazioni

$$\rho_I(t) = \rho_0 + \delta\rho(t) = \frac{e^{-\beta H_0}}{Z} + \delta\rho(t) , \quad (1.13)$$

si può sviluppare la (1.12) ottenendo

$$i\hbar \delta\dot{\rho}(t) = -a(t)[A_I(t), \rho_0] + o(a^2) . \quad (1.14)$$

Allora, sfruttando le proprietà cicliche della traccia, e supponendo che la perturbazione sia spenta a $t = -\infty$, si ha:

$$\begin{aligned} \delta \langle B(t) \rangle &= \langle B(t) \rangle_a - \langle B \rangle_0 = \text{Tr} \delta\rho(t) B_I(t) \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' a(t') \text{Tr} \rho_0 [B_I(t), A_I(t')] , \end{aligned} \quad (1.15)$$

e quindi, ricordando la definizione (1.10), si ottiene

$$R_{BA}(t - t') = -\frac{\theta(t - t')}{i\hbar} \langle [B(t), A(t')] \rangle_0 , \quad (1.16)$$

dove la media all'equilibrio può essere calcolata in qualunque rappresentazione, utilizzando ancora le proprietà cicliche della traccia. Ancora dalle proprietà cicliche della traccia è facile vedere che all'equilibrio la funzione di risposta dipende solo dalla differenza $t - t'$, come ci si aspetta dall'invarianza per traslazioni temporali. La funzione $\theta(t - t')$ esprime invece la condizione di causalità, che afferma che la risposta al tempo t non può dipendere dalla perturbazione a un tempo $t' > t$. L'espressione ottenuta per la funzione di risposta è detta *formula di Kubo*. Si possono poi definire la parte reattiva e la parte assorbitiva della risposta

$$\begin{aligned} R'_{BA}(t) &= \frac{1}{2} (R_{BA}(t) + R_{AB}(-t)) , \\ R''_{BA}(t) &= \frac{1}{2i} (R_{BA}(t) - R_{AB}(-t)) , \end{aligned} \quad (1.17)$$

che coincidono con la parte pari e la parte dispari di $R(t)$ se $A = B$, ovvero, nello spazio di Fourier, alla parte reale e alla parte immaginaria. Utilizzando la (1.16), si ha

$$R''_{BA}(t - t') = \frac{1}{2\hbar} < [B(t), A(t')] >_0 , \quad (1.18)$$

e quindi

$$R_{BA}(t) = 2i\theta(t)R''_{BA}(t) . \quad (1.19)$$

Osserviamo infine che se $a(t) = a\theta(t - t')$ si ha dalla (1.10), e senza bisogno di supporre l'invarianza per traslazioni temporali,

$$\begin{aligned} \delta < B(t) > &= a \int_{t'}^t dt'' R_{BA}(t, t'') = a\chi_{BA}(t, t') , \\ R_{BA}(t, t') &= -\frac{\partial\chi_{BA}(t, t')}{\partial t'} , \end{aligned} \quad (1.20)$$

per cui è possibile misurare la funzione di risposta accendendo un campo costante coniugato ad $A(t)$ all'istante t' e osservando l'evoluzione del valor medio di $B(t)$.

1.2.2 Il teorema di fluttuazione-dissipazione

Utilizzando la rappresentazione di Lehmann [6] è facile dimostare che la distribuzione di Gibbs implica la *condizione KMS* [4] (si veda il paragrafo 4.1 per una interessante applicazione)

$$Q_{BA}(t) \equiv < B(t)A(0) > = < A(-t - i\beta\hbar)B(0) > = Q_{AB}(-t - i\beta\hbar) . \quad (1.21)$$

Definendo la trasformata di Fourier

$$Q_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} Q_{BA}(t) \quad (1.22)$$

si ha

$$Q_{BA}(\omega) = Q_{AB}(-\omega) e^{-\beta\hbar\omega} \quad (1.23)$$

e quindi, usando le definizioni (1.9) e (1.18),

$$\begin{aligned} C_{BA}(\omega) &= \frac{1}{2}(Q_{BA}(\omega) + Q_{AB}(-\omega)) = \frac{1}{2}Q_{BA}(\omega)(1 + e^{\beta\hbar\omega}) , \\ R''_{BA}(\omega) &= \frac{1}{2\hbar}(Q_{BA}(\omega) - Q_{AB}(-\omega)) = \frac{1}{2\hbar}Q_{BA}(\omega)(1 - e^{\beta\hbar\omega}) . \end{aligned} \quad (1.24)$$

Eliminando Q_{BA} si ottiene quindi il *teorema di fluttuazione-dissipazione*

$$C_{BA}(\omega) = \hbar \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) R''_{BA}(\omega) . \quad (1.25)$$

Il teorema fornisce una sorta di interpretazione “microscopica” della temperatura come parametro che lega le fluttuazioni delle osservabili del sistema alle risposte delle stesse osservabili

a perturbazioni esterne. Tale interpretazione è valida anche nel caso quantistico e potrebbe quindi sopperire all'assenza di una diretta interpretazione cinetica della temperatura. Nel limite classico, $\hbar \rightarrow 0$, si ottiene una relazione più semplice:

$$\begin{aligned} R''_{BA}(\omega) &= \frac{\beta\omega}{2} C_{BA}(\omega) , \\ R_{BA}(t) &= -\frac{\theta(t)}{T} \dot{C}_{BA}(t) , \end{aligned} \tag{1.26}$$

dove la seconda formulazione si ottiene dalla prima trasformando secondo Fourier e utilizzando la (1.19).

1.3 Due scale di tempo: i vetri strutturali

Avendo introdotto il concetto di temperatura all'equilibrio, cerchiamo di dare qualche idea fenomenologica del perché la presenza di scale di tempo molto diverse nella dinamica può portare alla necessità di introdurre una temperatura effettiva quando il sistema non è all'equilibrio e fissiamo poi alcune notazioni e idee fondamentali sulla transizione vetrosa, che avviene quando la dinamica lenta del sistema tende ad arrestarsi, almeno sulle scale di tempo accessibili a un esperimento.

1.3.1 Un esempio

Un sistema appartenente alla classe che abbiamo descritto è costituito da un cristallo di atomi di spin non nullo. Il cristallo è supposto in contatto con un bagno termico a temperatura T . Supponiamo inoltre che l'accoppiamento tra i fononi del reticolo e il sistema di spin sia molto debole rispetto alla scala tipica di interazione fra gli spin e un campo magnetico esterno. Quando il sistema è all'equilibrio sia i fononi del reticolo sia gli spin sono termalizzati alla temperatura del bagno termico. Supponiamo adesso di applicare al sistema un campo magnetico h diretto lungo la direzione z . Allora, dopo un certo tempo, e trascurando gli accoppiamenti tra i fononi e gli spin, questi ultimi saranno descritti dalla distribuzione di equilibrio

$$p(s_z) = \frac{e^{\beta h s_z}}{2 \cosh(\beta h)} , \tag{1.27}$$

e la magnetizzazione totale sarà data da

$$m = \sum_{s_z} s_z p(s_z) = \tanh \beta h . \tag{1.28}$$

Il tempo di equilibratura, che indichiamo con τ_α , è determinato dall'accoppiamento con i fononi, che supponiamo sempre termalizzati alla temperatura T , e sarà quindi lungo rispetto al tempo che impiega il singolo spin a cambiare stato, dal momento che abbiamo supposto

debole l'interazione tra spin e fononi. Supponiamo adesso, al tempo 0, di invertire bruscamente (cioè in un tempo molto breve rispetto a τ_α) il campo magnetico h ; allora si avrà, a $t = 0^+$

$$m(0^+) = \tanh(-\beta h) . \quad (1.29)$$

In questa situazione il sistema non è all'equilibrio. Gli spin cominceranno quindi a rilassare verso la distribuzione di equilibrio, a cui corrisponde una magnetizzazione inversa. Per $t \ll \tau_\alpha$ il sistema di spin (la cui magnetizzazione sarà compresa in $[-m(0^+), m(0^+)]$) si potrebbe pensare descritto da una temperatura “effettiva”

$$\beta_{int}(t) = \frac{1}{h} \tanh^{-1} m(t) . \quad (1.30)$$

La (1.30) è una naturale generalizzazione della (1.28) al caso fuori equilibrio. Nel sistema si troverebbero quindi due temperature, quella associata alle vibrazioni dei fononi del reticolo (β) e quella, dipendente dal tempo, associata al sistema di spin ($\beta_{int}(t)$). Ovviamente si avrebbe $\lim_{t \rightarrow \infty} \beta_{int} = \beta$. Tuttavia il tempo di equilibratura potrebbe essere molto maggiore dei tempi tipici di un esperimento, durante il quale a tutti gli effetti il sistema di spin sarebbe descritto da un *ensemble* generalizzato caratterizzato da β_{int} . Può stupire il fatto che β_{int} possa essere negativa (e, anzi, lo sia, almeno a $t = 0^+$). Questo comportamento è dovuto [56] alla particolare forma dell'entropia come funzione dell'energia per il sistema di spin; quest'ultima è compresa tra $-E_{max}$ (quando tutti gli spin sono allineati al campo) ed E_{max} (quando sono antiparalleli al campo). Il numero di configurazioni (e quindi l'entropia) è massimo quando gli spin sono diretti a caso (per $E = 0$) ed è pari a 1 per $E = \pm E_{max}$. L'entropia cresce quindi da $-E_{max}$ a 0 e decresce poi fino ad E_{max} . Dal momento che $\beta = dS/dE$, la regione di temperature negative corrisponde ad $E > 0$; in questo senso le temperature negative devono essere pensate “più alte” delle temperature positive, dal momento che corrispondono ad energia maggiore. Ovviamente il sistema preparato all'equilibrio a una certa temperatura e riscaldato non potrebbe mai superare $E = 0$. Però invertendo il campo magnetico si riesce a portare il sistema in $\beta_{int}(0^+) = -\beta$. Ci aspettiamo poi che durante l'equilibratura si passi per lo stato a magnetizzazione nulla ($\beta_{int} = 0$) e poi si ritorni nella regione delle temperature positive. E' chiaro quindi che la presenza di due “temperature” è dovuta al fatto che i gradi di libertà complessivi del sistema appartengono in realtà a due sottosistemi in debole contatto termico, uno dei quali è caratterizzato da un tempo di rilassamento molto lungo. Vedremo successivamente che questa idea permette di definire una temperatura effettiva in modo analogo per i vetri strutturali.

1.3.2 La transizione vetrosa

Iniziamo adesso a descrivere qualitativamente quello che accade nei vetri strutturali in prossimità della “transizione vetrosa”. Una rassegna del comportamento di questi sistemi e delle idee più recenti per la loro descrizione può essere trovata in [7] e [8]. Ci limitiamo qui solamente agli aspetti rilevanti per la nostra discussione.

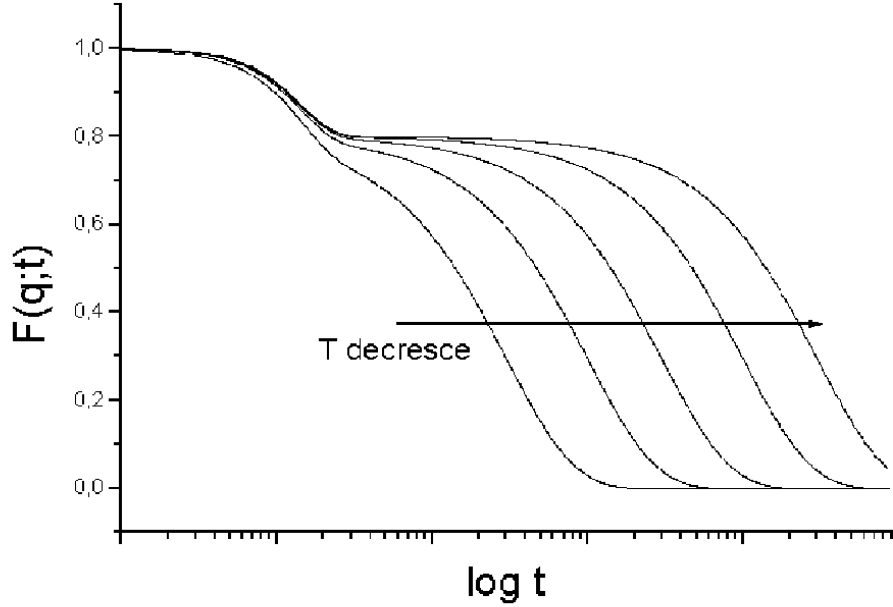


Figura 1.1: L'andamento tipico della $F(q; t)$ di un liquido sottoraffreddato. La temperatura diminuisce da sinistra verso destra. Si osserva un rapido aumento del tempo di rilassamento strutturale mentre il rilassamento vibrazionale non dipende molto dalla temperatura.

Proprietà di equilibrio

In genere la dinamica di un sistema viene studiata attraverso la funzione di autocorrelazione delle fluttuazioni di una qualche osservabile, ad esempio

$$F(q; t, t') = \langle \rho_q(t) \rho_{-q}(t') \rangle , \quad (1.31)$$

dove $\rho_q(t)$ è una componente di Fourier della densità:

$$\rho_q(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{-iqr_i(t)} . \quad (1.32)$$

Molti sistemi di atomi interagenti hanno, per temperatura sufficientemente bassa, uno stato fondamentale cristallino. La probabilità di raggiungere questo stato durante il raffreddamento a partire da alta temperatura dipende molto dalla velocità con cui il sistema viene raffreddato. E' importante, per l'osservazione della transizione vetrosa, che la cristallizzazione sia altamente improbabile anche per velocità di raffreddamento molto basse. Allora

è possibile “sottoraffreddare” il sistema liquido, cioè portarlo in uno stato metastabile al disotto della temperatura di fusione del cristallo, detta T_m ; tale stato è comunque invariante per traslazioni temporali. Ovviamente il cristallo corrispondente, ottenibile aspettando un tempo sufficientemente lungo o in particolari condizioni, è comunque stabile al disotto di T_m ; nel seguito però trascureremo l’esistenza dello stato cristallino e faremo riferimento allo stato di liquido sottoraffreddato come stato di “equilibrio”. In questo stato il sistema, sebbene ancora nella fase liquida, inizia a rallentare notevolmente la sua dinamica “strutturale”. Infatti, se si riporta la funzione di correlazione $F(q; t - t')$ in funzione di $t - t'$, si osserva che la perdita di correlazione avviene in due scale di tempo abbastanza separate (vedi figura 1.1): la prima corrisponde alle rapide oscillazioni delle particelle nelle “gabbie” formate dalle loro vicine, mentre la seconda corrisponde alle modificazioni della struttura del liquido. Queste ultime sono dovute a processi cooperativi che riguardano gruppi numerosi di particelle. Si trova che il rilassamento vibrazionale non dipende fortemente dalla temperatura, mentre il rilassamento strutturale subisce un rapido rallentamento abbassando la temperatura al disotto di un certo valore T_c (la cui definizione sarà discussa in dettaglio successivamente). In genere l’andamento del tempo di rilassamento strutturale in funzione della temperatura, riportato in figura 1.2, è ben descritto da una legge di potenza $\tau_\alpha \sim (T - T_c)^{-\nu}$ per valori di temperatura più bassi di T_m e abbastanza più alti di T_c . Intorno a T_c si ha una transizione a un regime in cui il tempo di rilassamento inizia ad aumentare esponenzialmente con una legge del tipo

$$\tau_\alpha \sim \tau_0 \exp \left(\frac{A}{T - T_0} \right), \quad (1.33)$$

valida ovviamente per $T > T_0$. La temperatura T_0 a cui il tempo di rilassamento diverge può essere estrapolata dai dati sperimentali con scarsa precisione: infatti il tempo di rilassamento aumenta molto velocemente e a una certa temperatura T_g diventa dell’ordine delle scale di tempo tipiche di un esperimento; convenzionalmente T_g viene definita da $\tau_\alpha(T_g) = 100$ s. A quel punto il sistema non è più all’equilibrio e il suo tempo di rilassamento non è più misurabile sperimentalmente. In ogni caso si trova dall’estrpolazione che esistono sistemi in cui $T_0 \neq 0$ e sistemi in cui $T_0 = 0$. L’esistenza di una temperatura a cui il tempo di rilassamento diverge comporterebbe l’esistenza di una transizione termodinamica. L’idea dell’esistenza di una transizione termodinamica a una certa temperatura T_K nel liquido sottoraffreddato è stata formulata per la prima volta da Kauzmann [9], il cui argomento si basa sull’andamento della “entropia configurazionale” $\Sigma(T)$, definita come la differenza tra l’entropia del cristallo e l’entropia del liquido sottoraffreddato [10],

$$\Sigma(T) = S^{liq}(T) - S^{crist}(T) = \Delta S_m - \int_T^{T_m} [C_p^{liq}(T') - C_p^{crist}(T')] d \log T', \quad (1.34)$$

dove $\Delta S_m = \Delta H_m/T_m$ è la differenza di entropia tra liquido e cristallo alla temperatura di fusione (figura 1.3). Tale differenza può essere interpretata come il contributo entropico proveniente dal fatto che il liquido può trovarsi ad “oscillare” intorno a parecchi stati configurazionali, mentre il cristallo ha un unico stato di equilibrio intorno al quale le particelle

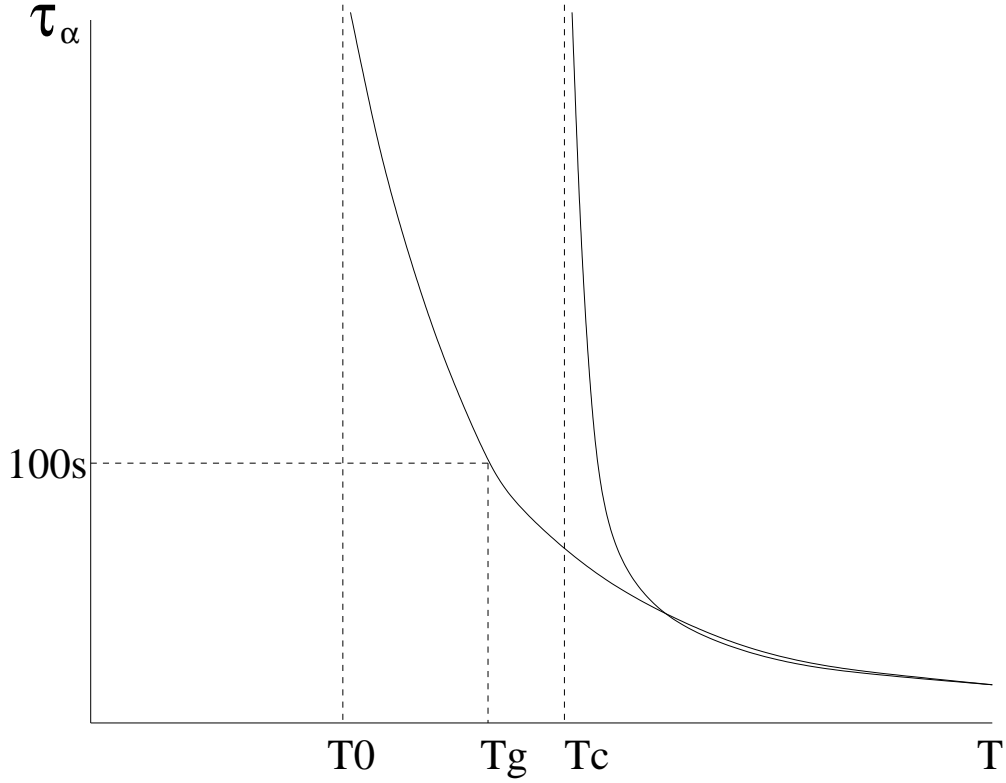


Figura 1.2: Andamento in temperatura del tempo di rilassamento strutturale. Per $T > T_c$ la teoria di *mode-coupling* prevede correttamente un andamento a potenza; intorno a T_c però non si ha una divergenza. La dinamica del sistema diventa dominata da processi attivati, trascurati dalla MCT. Il tempo di rilassamento cresce esponenzialmente e sembra divergere a una certa temperatura $T_0 < T_c$. La temperatura di transizione vetrosa T_g è definita convenzionalmente da $\tau_\alpha(T_g) = 100$ s.

oscillano. Sottrarre l'entropia del cristallo corrisponde quindi a sottrarre il contributo delle oscillazioni lasciando nell'entropia del liquido sottoraffreddato solo il contributo della parte configurazionale. Se si osserva l'andamento dell'entropia configurazionale nella regione tra T_c e T_g , cioè fino a quando è possibile equilibrare sperimentalmente il sistema, si trova una legge del tipo [10]

$$\Sigma(T) \sim \Sigma_\infty \left(1 - \frac{T_K}{T}\right), \quad T_g < T < T_c, \quad (1.35)$$

che viene estrapolata a zero definendo così T_K . La pendenza in T_K è diversa da zero. Se si vuole evitare che l'entropia del liquido sottoraffreddato divenga minore di quella del cristallo (il che appare in effetti paradossale) bisogna imporre che avvenga a T_K una transizione di fase termodinamica con discontinuità della derivata prima dell'entropia totale. Tale transizione è

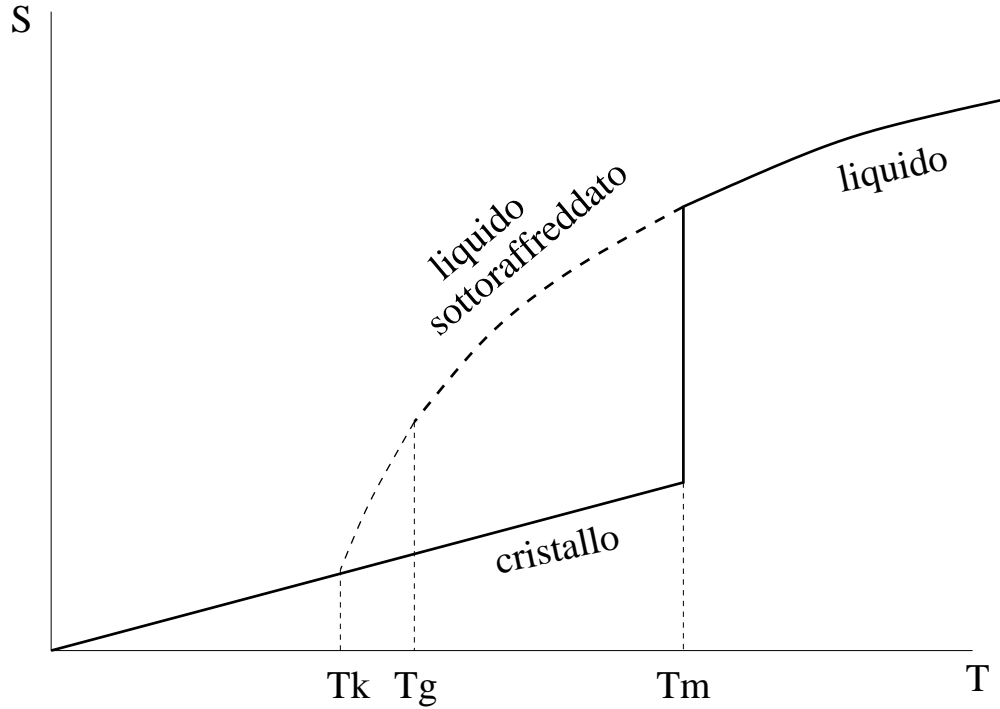


Figura 1.3: Entropia del cristallo e del liquido sottoraffreddato in funzione della temperatura. Al di sotto di T_g il liquido non è all'equilibrio e quindi l'entropia deve essere estrapolata. L'entropia configurazionale è la differenza tra l'entropia del liquido e quella del cristallo.

stata studiata in dettaglio da un punto di vista termodinamico [8]; si trova essere del secondo ordine secondo la classificazione di Ehrenfest (nel senso che le derivate prime dell'energia libera sono continue, e le seconde discontinue) ma alcune relazioni ricavabili nell'ambito di una transizione del secondo ordine non sono verificate. Si vorrebbe quindi identificare T_0 con T_K ; questo problema è ancora aperto e discusso a causa della scarsa precisione dei dati sperimentali disponibili e della necessità [10] di fare delle estrapolazioni che risultano a volte fortemente dipendenti dal modo di rappresentare i dati. Torneremo su questo problema discutendo alcune teorie che sono state proposte per spiegare questo tipo di fenomenologia. Ricordiamo che nel seguito dimenticheremo l'esistenza del “vero” stato di equilibrio (il cristallo) riferendoci sempre allo stato di liquido sottoraffreddato come stato di equilibrio.

Proprietà dinamiche

La eventuale transizione termodinamica a T_K non è ancora stata osservata sperimentalmente. Infatti al di sotto di T_g il sistema non riesce ad equilibrare sulle scale di tempo sperimentali, a differenza ad esempio di un ferromagnete, in cui per un campione macroscopico il tempo di rilassamento, in vicinanza della transizione di fase, rimane comunque dell'ordine dei tempi

microscopici. Come vedremo questa differenza è legata alla presenza di numerosi ($\sim e^N$) stati metastabili in cui il sistema rimane intrappolato a lungo, e che sono alla base dell'esistenza di una entropia configurazionale non nulla per $T > T_K$. In realtà quindi un vetro, nella “vita reale”, è sempre un sistema fuori equilibrio. La discussione sull'esistenza o meno della transizione termodinamica risulta quindi secondaria rispetto all'esigenza di caratterizzare in qualche modo le proprietà termodinamiche di un sistema fuori dall'equilibrio, cioè nel regime $t_w \ll \tau_\alpha(T)$, dove t_w è il tempo passato dal momento in cui il sistema è finito fuori equilibrio (durante il raffreddamento, il momento in cui $T \sim T_g$). Se supponiamo di portare abbastanza velocemente il nostro sistema da $T_i > T_g$ a $T_f < T_g$ e di osservare il regime $t_w \ll \tau_\alpha(T_f)$ (ricordando che $\tau_\alpha(T_f)$ potrebbe essere dell'ordine di migliaia di anni) osserveremo le vibrazioni delle particelle adattarsi rapidamente alla nuova situazione: il loro tempo di rilassamento è comunque dell'ordine dei tempi microscopici. Invece la struttura manterrà la memoria della situazione di partenza e inizierà lentamente a portarsi verso la nuova configurazione di equilibrio, che eventualmente non raggiungerà mai. La funzione di correlazione $F(q; t, t')$ dipenderà esplicitamente dai due tempi e τ_α inizierà ad aumentare con t' (vedi figura 1.4). Questa situazione equivale in un certo senso a quella del sistema di spin del paragrafo precedente: le due scale di tempo sono ben separate. Viene quindi naturale pensare alla possibile esistenza di una temperatura effettiva, legata in qualche modo alla temperatura in cui il sistema è finito fuori equilibrio, che descriva il lento rilassamento della struttura verso l'equilibrio. L'esistenza di tale temperatura è stata osservata per la prima volta [7] nella soluzione analitica della dinamica di alcuni modelli di spin che presentano una dinamica lenta del tipo appena descritto, e successivamente in simulazioni numeriche di modelli di liquidi sottoraffreddati. Discuteremo nel prossimo capitolo l'insieme di queste osservazioni e le loro possibili interpretazioni e conseguenze.

La teoria di “mode-coupling”

Una teoria che ha avuto un certo successo nel descrivere la dinamica dei liquidi sottoraffreddati è la teoria di *mode-coupling* (MCT) [11]. Questa teoria si basa su delle equazioni che vengono ricavate con alcune approssimazioni a partire dalle equazioni dinamiche per le funzioni di correlazione della densità. Queste approssimazioni consistono essenzialmente nel trascurare i processi attivati, cioè le transizioni fra stati metastabili separati da barriere di energia libera, responsabili della dinamica a bassa temperatura. Per cui le equazioni di *mode-coupling* possono essere intese come delle equazioni di campo medio. Esse prevedono correttamente l'andamento delle funzioni di correlazione per $T > T_c$, ma prevedono una divergenza a potenza del tempo di rilassamento per $T \rightarrow T_c$ che non si osserva sperimentalmente. La temperatura T_c corrisponde infatti alla transizione da un andamento a potenza a un andamento esponenziale del tempo di rilassamento; questo significa che per $T \sim T_c$ i processi attivati diventano rilevanti e permettono al sistema di continuare ad avere una dinamica strutturale anche per $T < T_c$. In questo senso la temperatura T_c non è ben definita per un sistema con interazioni a corta portata. Lasciamo per adesso in sospeso questa

discussione; la riprenderemo dopo aver esaminato in maggiore dettaglio la struttura della superficie di energia libera di questi sistemi.

1.4 Violazioni di FDT

In questo paragrafo cercheremo di rendere più quantitative le idee fenomenologiche presentate nel paragrafo precedente cercando di fornire uno schema per l'interpretazione dei risultati numerici e sperimentali. Come abbiamo visto la temperatura può essere interpretata come il parametro che lega le fluttuazioni delle osservabili del sistema con le risposte a campi esterni delle stesse grandezze. Tali correlazioni e risposte dipenderanno dalla scala di tempi che si considera: come si vede in figura 1.4 in presenza di due scale di tempi separate le funzioni di correlazione hanno un andamento a due “scalini”. E' naturale, quindi, volendo cercare una temperatura associata alla dinamica lenta del sistema, andare a studiare il legame tra fluttuazione e risposta nella regione di tempi lunghi, in cui ci si può aspettare che il teorema di fluttuazione-dissipazione sia violato. E' utile a questo scopo un modo per visualizzare il contenuto del teorema, che consiste nel riportare in un grafico parametrico la risposta integrata definita in (1.20) in funzione della correlazione. Omettiamo nel seguito gli indici relativi alle osservabili A e B . Si ottiene dalla (1.26)

$$\chi(t) = \int_0^t R(t) = \frac{1}{T}(C(0) - C(t)) , \quad (1.36)$$

e quindi la rappresentazione parametrica è una retta di pendenza $-1/T$. Nella derivazione del teorema si è però utilizzata la *condizione KMS*, che è una diretta conseguenza della distribuzione di Gibbs [4], per cui non ci si aspetta, come abbiamo visto, che il teorema sia valido in situazioni fuori equilibrio. Tuttavia il grafico parametrico correlazione-risposta integrata può essere usato per definire quantitativamente la temperatura effettiva: per la classe di sistemi che stiamo considerando, che definiremo meglio in seguito, si osserva infatti, nella regione del grafico che corrisponde ai tempi lunghi, una pendenza diversa da $1/T$. Le osservazioni sono fatte durante la dinamica fuori equilibrio, o sottoponendo il sistema a forze termodinamiche esterne che lo mantengono in uno stato stazionario fuori equilibrio. L'osservazione di temperature effettive in questi regimi è riportata in [12] per un sistema Lennard-Jones subito dopo un salto di densità, in [13] per un sistema di sfere soffici dopo un salto in temperatura, in [33] per un sistema di Lennard-Jones sottoposto a uno sforzo di taglio costante, in [14] per diversi sistemi di spin. Per definire “operativamente” la temperatura effettiva si definisce per prima cosa un fattore di violazione di FDT come

$$R(t, t') = \frac{X(t, t')}{T} \frac{\partial C(t, t')}{\partial t'} , \quad (1.37)$$

dove a differenza della (1.26) non c'è il segno meno perché la derivazione viene fatta rispetto al secondo tempo. All'equilibrio si ha $X(t, t') = 1$. Esprimendo, a t' fissato e usando t come

parametro, la risposta integrata in funzione della correlazione si può definire la pendenza

$$\frac{\partial \chi(C, t')}{\partial C} = -\frac{m(C, t')}{T} . \quad (1.38)$$

Se la forma del grafico non dipende da t' (cioè se χ non dipende esplicitamente da t') anche m è funzione solo di C e si ha dalla (1.20)

$$R(t, t') = -\frac{\partial \chi(t, t')}{\partial t'} = -\frac{\partial \chi(C)}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t'} = \frac{m(C)}{T} \frac{\partial C}{\partial t'} , \quad (1.39)$$

per cui

$$X(t, t') = m(C(t, t')) . \quad (1.40)$$

E' naturale a questo punto definire la temperatura effettiva

$$T_{eff}(C) = \frac{T}{m(C)} . \quad (1.41)$$

Si trova [14] che è possibile raggruppare i diversi sistemi conosciuti in base alla forma di $m(C)$: le forme assunte dal fattore di violazione per le tre classi introdotte in [14] sono riportate in figura 1.5. E' quindi interessante considerare condizioni in cui la (1.40) è verificata. Un primo esempio è quello di un sistema che si trova in uno stato stazionario fuori equilibrio [33]; in questo caso la (1.40) è banalmente verificata perché si ha invarianza per traslazioni temporali e quindi C e R dipendono da un solo tempo. Tuttavia la validità della (1.40) è stata osservata per la prima volta in sistemi preparati in un qualche stato di equilibrio e successivamente sottoposti a una brusca variazione di qualche parametro termodinamico (pressione, temperatura) tale da portarli lontani dall'equilibrio. Il sistema inizierà a portarsi verso il nuovo stato di equilibrio che può però essere raggiunto su scale di tempo molto lunghe. A questo regime, detto "invecchiamento", si riferiscono le osservazioni in [12, 13, 14]. La (1.40) non sarà in generale valida durante un processo di questo tipo; si possono però considerare alcuni limiti in t e t' .

1.4.1 Raggiungimento dell'equilibrio

Un campione finito deve necessariamente portarsi all'equilibrio in un tempo finito. Questo corrisponde a prendere il limite $t, t' \rightarrow \infty$ mantenendo costante la differenza $\tau = t - t'$. Si ha quindi

$$\begin{aligned} C(\tau) &= \lim_{t, t' \rightarrow \infty, \tau = t - t'} C(t, t') , \\ R(\tau) &= \lim_{t, t' \rightarrow \infty, \tau = t - t'} R(t, t') , \\ R(\tau) &= -\beta \dot{C}(\tau) , \end{aligned} \quad (1.42)$$

per cui

$$\lim_{t, t' \rightarrow \infty, \tau = t - t'} X(t, t') = X(C(t, t')) = 1 . \quad (1.43)$$

Bisogna osservare però che nel limite considerato $C(t, t')$ potrebbe non tendere più a zero per $\tau \rightarrow \infty$; ad esempio per un sistema di Ising preparato nella fase calda e successivamente raffreddato bruscamente sotto la temperatura critica, se $A(t) = B(t) = m(t)$, si ha

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} C(\tau) = \langle m \rangle^2 \neq 0 . \quad (1.44)$$

Per cui nel limite (1.43) vengono raggiunti solo quei valori di $C(t, t')$ tali che $C(t, t') \geq q_{EA}$, dove

$$q_{EA} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} C(\tau) \quad (1.45)$$

può essere considerato “parametro d’ordine” della transizione (infatti per un sistema di Ising si ha $q_{EA} = \langle m \rangle^2$) e viene detto parametro di Edward-Anderson (da cui il suffisso EA).

1.4.2 Invecchiamento

Consideriamo ora la regione temporale definita da $t, t' \rightarrow \infty$, $C(t, t') = q$, $q \in [0, C(t', t')]$. Definiamo quindi

$$X(q) = \lim_{t, t' \rightarrow \infty, q = C(t, t')} X(t, t') . \quad (1.46)$$

Supponiamo di osservare un sistema durante la dinamica di invecchiamento; la funzione di correlazione può essere rappresentata in funzione di $t - t'$ per vari valori di t' come in figura 1.4. Generalmente alla dinamica veloce (“vibrazionale”) è associata una parte dipendente solo da $t - t'$, mentre alla dinamica lenta è associata una coda che si allunga con t' . Le due regioni sono separate da un *plateau* a livello q_{EA} . Si vede bene quindi che per $q > q_{EA}$ il limite (1.46) coincide con il (1.43) e quindi si ha $X(q) = 1$. Invece per $q < q_{EA}$ i due limiti non coincidono e si possono avere i vari comportamenti descritti in [14]. In questo senso il limite (1.46) può essere definito “di invecchiamento”; si manda $t \rightarrow \infty$ ma aumentando corrispondentemente t' in modo da esplorare sempre la regione in cui la funzione di correlazione è minore di q_{EA} e quindi il sistema non si è ancora “bloccato”. Nel limite (1.46) è stato congetturato in [17] e dimostrato sotto alcune ipotesi in [15] che

$$X(q) = \int_0^q dq' P(q') , \quad (1.47)$$

dove $P(q)$ è la funzione introdotta da Parisi [18] che rappresenta la probabilità di trovare due copie del sistema con sovrapposizione q , relativamente alla distribuzione di Gibbs. La definizione di q , detto anche *overlap*, dipende dal sistema considerato; vedremo qualche esempio più avanti. La dinamica fuori equilibrio può fornire quindi utili informazioni sulla struttura dello stato di Gibbs. La (1.47) è stata verificata numericamente in diversi sistemi [14]; ad esempio, per un ferromagnete di Ising, si ha, sotto T_c , $P(q) = \delta(q - m^2) + \delta(q + m^2)$ per cui si trova $X(q) = 1$ per $q < m^2 = q_{EA}$ e $X(q) = 0$ per $q > m^2$. In [14] viene quindi proposto di classificare i vari modelli a seconda della struttura della $X(q)$: le tre classi corrispondono ai tre diversi schemi di rottura della simmetria delle repliche attualmente riscontrati nei modelli conosciuti, che riportiamo in figura 1.5. Nel seguito incontreremo in generale modelli appartenenti alla classe B.

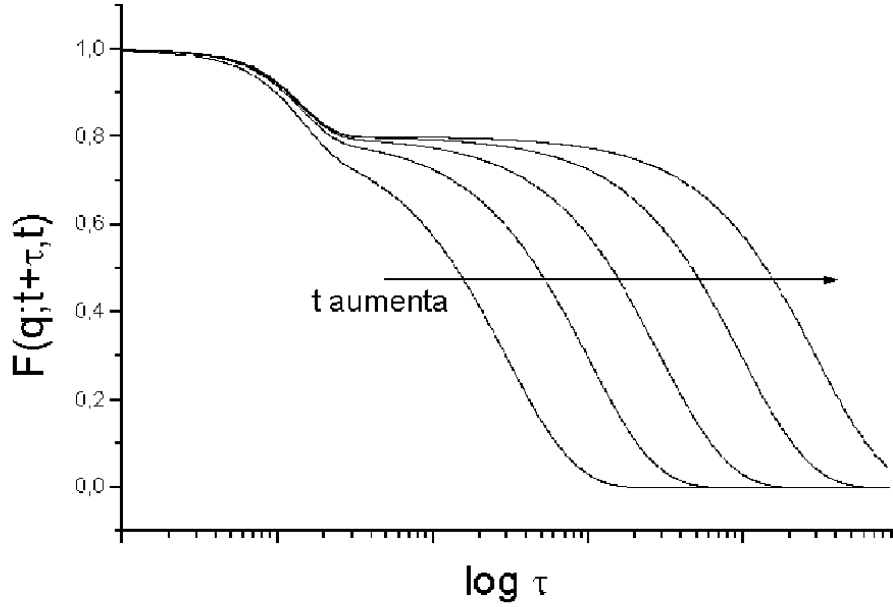


Figura 1.4: L'andamento tipico della $F(q; t, t')$ di un vetro strutturale durante l'invecchiamento. Si riporta $F(q; t, t')$ in funzione di $t - t'$ per diversi valori fissati di t' ; da sinistra a destra t' aumenta. Il confronto con la figura 1.1 mostra che, nella regione di tempi corrispondente al decadimento strutturale, il processo di equilibratura al variare di t' corrisponde a una diminuzione di temperatura.

1.4.3 Vetri strutturali

Bisogna però osservare che la (1.47) è valida nel limite di invecchiamento, che riguarda un regime, a tempi lunghi, che non sempre può essere raggiunto sperimentalmente. In particolare le misure di violazione di FDT fatte su vetri strutturali [12, 13, 16] si riferiscono a tempi abbastanza corti rispetto a quelli necessari perché sia valida la (1.47). In questo caso sembra che la $X(C)$ mantenga la forma B ma con una temperatura effettiva diversa dalla temperatura di transizione termodinamica. Il significato di questa indicazione sarà discusso in dettaglio in seguito.

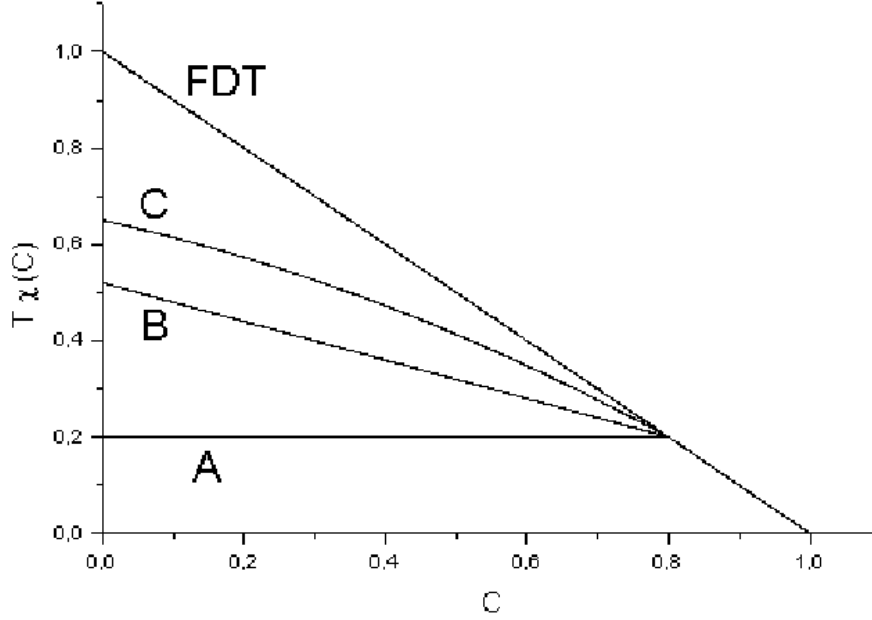


Figura 1.5: I tre diversi schemi di violazione di FDT (da [14]); il fattore di violazione si ottiene dalla (1.38). La $P(q)$ si ottiene invece derivando il fattore di violazione.

1.5 Una possibile caratterizzazione dei vetri strutturali

Una possibile interpretazione della fenomenologia dei vetri strutturali è stata proposta da Parisi e Mézard in [23]. Questo tipo di approccio si basa sull'esperienza maturata nello studio di sistemi di campo medio che presentano una dinamica di invecchiamento e la cui termodinamica è esattamente risolubile, in particolare il modello di Sherrington-Kirkpatrick e le sue estensioni con accoppiamento a p corpi, dette p -spin [18]. L'analogia tra il comportamento dinamico di questi modelli (per $p > 3$) e quello dei vetri strutturali è stata notata da Kirkpatrick, Thirumalai e Wolynes in [20] e successivamente da Marinari, Parisi e Ritort [21] e Kurchan e Cugliandolo [22]. In questo approccio si studia la superficie di energia libera del sistema, che deve ovviamente essere parametrizzata in qualche modo: la scelta delle variabili dipende dal sistema ed è collegata alla definizione del parametro d'ordine e dell'*overlap* (ad esempio per un sistema di spin si possono utilizzare le magnetizzazioni locali); si trova che questa superficie è caratterizzata da molti ($\sim e^N$) minimi locali. Solo alcuni di questi minimi (quelli con il valore minimo di energia libera) sono rilevanti nel limite termodinamico. E' possibile introdurre un parametro d'ordine, la funzione $P(q)$, in grado di distinguere fra le diverse situazioni che si possono presentare (un unico minimo rilevante, due o più, eccetera).

Questo parametro d'ordine fornisce quindi indicazioni sulla struttura della superficie di energia libera del sistema, e, come abbiamo visto, è legato al fattore di violazione di FDT $X(q)$ nel “limite di invecchiamento”. Si trova a partire dai risultati numerici sui vetri strutturali che la forma della $P(q)$ in questi sistemi suggerisce un particolare schema di rottura della “simmetria delle repliche”, collegata con quanto due configurazioni tipiche del sistema nello stato di Gibbs si somigliano tra loro. Si prova quindi a impostare un calcolo da principi primi a partire da queste indicazioni. La comparsa di una “temperatura effettiva” nella dinamica fuori equilibrio viene interpretato come manifestazione di una rottura della simmetria delle repliche nella fase di equilibrio, dovuta alla particolare struttura della superficie di energia libera del sistema in cui sono presenti numerosi stati metastabili. Cerchiamo ora di sviluppare in qualche dettaglio questo ragionamento, mettendo l'accento su alcuni aspetti rilevanti per questa tesi, e rimandando ai lavori originali per una trattazione più completa.

1.5.1 Il parametro d'ordine $P(q)$

E' interessante approfondire il modo in cui viene introdotto il parametro d'ordine $P(q)$ perché, come abbiamo già visto al paragrafo 1.4.2, è direttamente connesso con il fattore di violazione di FDT $X(q)$ nel limite di “invecchiamento”. Seguiamo il ragionamento di [18], dove viene esaminato, per fissare le idee, il caso di un sistema di spin.

Stati puri

Si considera la decomposizione dello stato di Gibbs in “stati puri”

$$\langle s_1 s_2 \cdots s_k \rangle = \sum_a w_a \langle s_1 s_2 \cdots s_k \rangle_a . \quad (1.48)$$

Gli stati puri sono caratterizzati dalla proprietà di *clustering*: le funzioni di correlazione connesse $C(|i-j|)_c = \langle s_i s_j \rangle_a - \langle s_i \rangle_a \langle s_j \rangle_a$ tendono a zero per $|i-j| \rightarrow \infty$. Per contro, in uno stato del tipo (1.48), è facile verificare che $C(|i-j|)$ non tende a zero a meno che uno solo dei w_a sia diverso da zero. La decomposizione (1.48) si dimostra essere sempre possibile. Gli stati puri sono quelli che ci si aspetta essere stabili nel limite di tempi lunghi; infatti la stabilità richiede [4] che, aggiungendo una perturbazione $\delta H = -h s_i$ al sistema, il valore di aspettazione di s_j non cambi per nulla nel limite $|i-j| \rightarrow \infty$; dalla teoria della risposta lineare si ha

$$\left. \frac{d \langle s_j \rangle_h}{dh} \right|_{h=0} = -\beta C(|i-j|)_c . \quad (1.49)$$

Si vede quindi che tale richiesta è soddisfatta solo negli stati puri.

Overlap

Possiamo a questo punto introdurre una “distanza” nello spazio degli stati del sistema:

$$d_{ab}^2 = \frac{1}{N} \sum_i (m_i^a - m_i^b)^2 \quad m_i^a = \langle s_i \rangle_a . \quad (1.50)$$

Si può quindi definire l'*overlap* fra due stati come

$$q_{ab} = \frac{1}{N} \sum_i m_i^a m_i^b \quad (1.51)$$

e, se si assume che $q_{aa} = q_{bb} = q_{EA}$, assunzione che può apparire arbitraria ma è in effetti verificata nei modelli a cui ci riferiamo, si ha

$$d_{ab}^2 = 2(q_{EA} - q_{ab}) . \quad (1.52)$$

L'*overlap* è quindi una misura della “somialianza” dei due stati. Osserviamo che il nome q_{EA} per l'*overlap* di uno stato con se stesso non è casuale. Infatti, se definiamo la funzione di correlazione

$$C(t, t') = \frac{1}{N} \sum_i < s_i(t) s_i(t') > , \quad (1.53)$$

abbiamo, in base alla definizione (1.45)

$$q_{EA} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \lim_{t' \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty} C(t' + \tau, t') . \quad (1.54)$$

D'altra parte per $N \rightarrow \infty$ le barriere di energia libera tra gli stati puri diventano infinite, e quindi il sistema, per $t' \rightarrow \infty$, rimane confinato in uno stato puro; questo è un altro modo per riformulare l'affermazione che abbiamo già fatto, che gli stati puri sono quelli che ci aspettiamo essere stabili nel limite di tempi lunghi. Allora nel fare l'ultimo limite dobbiamo costringere il sistema a rimanere confinato in uno stato puro a ; supponendo $t' \sim \infty$ si ha

$$\begin{aligned} q_{EA} &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} C^a(t' + \tau, t') = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_i < s_i(t' + \tau) s_i(t') >_a \sim \\ &\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_i < s_i(t' + \tau) >_a < s_i(t') >_a = \frac{1}{N} \sum_i m_i^a m_i^a = q_{aa} , \end{aligned} \quad (1.55)$$

dove abbiamo usato il fatto che negli stati puri anche le funzioni di correlazione temporali connesse tendono a 0.

Distribuzione degli overlap

Si può poi definire la distribuzione di probabilità di q nello stato di Gibbs

$$P(q) = \sum_{ab} w_a w_b \delta(q - q_{ab}) . \quad (1.56)$$

Se lo stato di Gibbs è uno stato puro la $P(q)$ è una delta; se è decomponibile in due stati è la somma di due delta (una in q_{EA} e l'altra in q_{12}) e così via. E' possibile calcolare la

$P(q)$ evitando la decomposizione dello stato di Gibbs in stati puri, il che permette anche di calcolarla con metodi Montecarlo [18]. A questo scopo consideriamo le quantità

$$\begin{aligned}
q^{(k)} &= \frac{1}{N^k} \sum_{i_1 \dots i_k} \langle s_{i_1} \dots s_{i_k} \rangle \langle s_{i_1} \dots s_{i_k} \rangle = \\
&= \frac{1}{N^k} \sum_{i_1 \dots i_k} \sum_{ab} w_a w_b \langle s_{i_1} \dots s_{i_k} \rangle_a \langle s_{i_1} \dots s_{i_k} \rangle_b \quad \sim_{N \rightarrow \infty} \\
&= \sum_{ab} w_a w_b \left(\frac{1}{N} \sum_{i_1} \langle s_{i_1} \rangle_a \langle s_{i_1} \rangle_b \right) \dots \left(\frac{1}{N} \sum_{i_k} \langle s_{i_k} \rangle_a \langle s_{i_k} \rangle_b \right) = \\
&= \sum_{ab} w_a w_b q_{ab}^k = \int dq P(q) q^k .
\end{aligned} \tag{1.57}$$

Si è utilizzata la proprietà di *clustering* $\langle s_{i_1} \dots s_{i_k} \rangle_a \sim \langle s_{i_1} \rangle_a \dots \langle s_{i_k} \rangle_a$, valida per una frazione di spin che tende a 1 nel limite termodinamico [18]. D'altra parte

$$q^{(k)} = \frac{1}{Z^2} \sum_{\{s\}, \{t\}} e^{-\beta(H[s] + H[t])} \left(\frac{1}{N} \sum_i s_i t_i \right)^k , \tag{1.58}$$

e quindi confrontando la (1.57) e la (1.58) si ottiene

$$P(q) = \frac{1}{Z^2} \sum_{\{s\}, \{t\}} e^{-\beta(H[s] + H[t])} \delta \left(q - \frac{1}{N} \sum_i s_i t_i \right) . \tag{1.59}$$

La (1.59) fornisce una chiara interpretazione fisica di $P(q)$ come la probabilità che due configurazioni prese col peso di Gibbs abbiano *overlap* q ; l'*overlap* per due configurazioni risulta definito in modo analogo a quello per due stati.

Overlap per i vetri strutturali

Per i vetri strutturali si può definire l'*overlap* tra due configurazioni $\{x\}$ e $\{y\}$ come

$$q(x, y) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} u(|x_i - y_j|) , \tag{1.60}$$

dove

$$u(x) = \begin{cases} 1 & x \leq \delta \\ 0 & x > \delta \end{cases} \tag{1.61}$$

e δ è minore delle tipiche distanze interatomiche. Il ragionamento che porta alla (1.59) non può essere ripetuto analogamente; se congetturiamo però che gli stati puri del vetro siano definiti come configurazioni di “equilibrio” attorno cui il sistema compie piccole oscillazioni,

e se la distanza δ è scelta molto maggiore dell'ampiezza delle oscillazioni e molto minore della distanza media tra le particelle, si ha, dette \bar{x}_i^a e \bar{y}_i^b le configurazioni di “equilibrio” corrispondenti a due stati puri,

$$q_{ab} = q(\bar{x}^a, \bar{y}^b) \sim \int d\{x\} p_a(x) \int d\{y\} p_b(y) q(x, y) , \quad (1.62)$$

dal momento che l'overlap $q(x, y)$ è lo stesso per tutte le configurazioni che appartengono con buona probabilità a $p_a(x)$ e $p_b(y)$; per cui

$$\begin{aligned} q^{(k)} &= \frac{1}{Z^2} \int d\{x\} \int d\{y\} e^{-\beta H(x) + H(y)} q(x, y)^k = \\ &= \sum_{ab} w_a w_b \int d\{x\} p_a(x) \int d\{y\} p_b(y) q(x, y)^k \sim \\ &= \sum_{ab} w_a w_b q_{ab}^k = \int dq P(q) q^k , \end{aligned} \quad (1.63)$$

e quindi, analogamente alla (1.59),

$$P(q) = \frac{1}{Z^2} \int d\{x\} d\{y\} e^{-\beta(H(x) + H(y))} \delta(q - q(x, y)) . \quad (1.64)$$

Questo argomento è ovviamente valido solo a temperatura sufficientemente bassa. Un tentativo diretto di determinazione della $P(q)$ per modelli di vetri strutturali è stato fatto in [19]; si trova che la $P(q)$ è compatibile con un particolare schema di rottura della simmetria delle repliche [18], detto *1-step*, che corrisponde a un $X(q)$ appartenente alla classe B . Questa indicazione “statica” è compatibile con quello che si ottiene studiando il fattore di violazione durante la dinamica fuori equilibrio, il che conferma in parte la validità delle ipotesi fatte nel paragrafo 1.4.3.

1.5.2 Campo medio: i p-spin

Il particolare schema di rottura della simmetria delle repliche che emerge dallo studio della $P(q)$ o, equivalentemente, del fattore di violazione $X(q)$, ha suggerito [20] di utilizzare, per lo studio delle proprietà dei vetri strutturali, i risultati ottenuti su modelli di campo medio, esattamente risolubili, che presentano lo stesso tipo di comportamento. La principale differenza tra questi modelli e i vetri strutturali è la presenza di disordine *quenched*, cioè di alcune variabili casuali nell'hamiltoniana che rappresentano una componente aleatoria negli accoppiamenti tra i gradi di libertà del sistema. Tale componente aleatoria però è costante (*quenched*) nel tempo e dipende solo dal particolare campione scelto. Quindi, per ottenere l'energia libera del modello [18] bisogna prima calcolare la funzione di partizione per una particolare realizzazione delle variabili casuali e poi mediare l'energia libera così ottenuta sulla distribuzione del disordine. Il metodo delle repliche è stato originariamente introdotto

proprio per calcolare la media dell'energia libera. La soluzione esatta di questi modelli ha fornito due tipi di indicazioni:

◊ Lo studio delle proprietà di equilibrio ha mostrato una particolare struttura della superficie di energia libera; inoltre proprio nell'ambito dello studio di questi modelli è stata trovata una formulazione del metodo delle repliche che si applica anche al caso di sistemi in cui non è presente disordine *quenched* come i vetri strutturali.

◊ Lo studio della dinamica, che è stata risolta esattamente da Cugliandolo e Kurchan, ha mostrato la presenza di alcuni fenomeni caratteristici dei vetri strutturali, come la presenza di una temperatura di transizione dinamica e di fenomeni di invecchiamento.

Le proprietà del modello di campo medio possono poi essere utili per discutere il comportamento del sistema con interazioni a corta portata. Il modello, detto *p-spin*, è definito dall'hamiltoniana

$$H[s] = - \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_p} J_{i_1 \dots i_p} s_{i_1} \dots s_{i_p} , \quad (1.65)$$

dove le $J_{i_1 \dots i_p}$ sono variabili casuali Gaussiane con deviazione standard J/N^{p-1} . Le variabili s_i possono essere spin di Ising o variabili continue, nel qual caso si può introdurre un vincolo "sferico" ($\sum s_i^2 = N$). Una rassegna dei risultati principali sui *p-spin* può essere trovata in [19] e in [22], per cui ci limitiamo qui a un quadro abbastanza sintetico. Il modello può essere risolto, come abbiamo visto, utilizzando il metodo delle repliche [18]. La soluzione è paramagnetica, con un solo stato puro caratterizzato da $\langle s_i \rangle = 0$, per $T > T_K$ (utilizziamo il linguaggio dei vetri strutturali); mentre, per $T < T_K$, si trova una fase in cui la simmetria delle repliche risulta rotta nello schema a *1-step*. In questa fase il sistema è quindi bloccato in uno di tanti possibili stati con magnetizzazioni locali diverse da zero, ma magnetizzazione totale comunque nulla. La $P(q)$ è data da

$$P(q) = m\delta(q) + (1 - m)\delta(q - q_{EA}) , \quad (1.66)$$

mentre $X(q)$ è dato da

$$X(q) = \begin{cases} m & \text{per } q < q_{EA} \\ 1 & \text{per } q > q_{EA} , \end{cases} \quad (1.67)$$

dove $m(T) = T/T_K$, e q_{EA} assume un valore finito a T_K . La transizione è del primo ordine se si considera il parametro d'ordine q_{EA} ; tuttavia l'energia interna e l'entropia risultano continue, per cui la transizione è del secondo ordine da un punto di vista termodinamico. Inoltre questa transizione "statica" a T_K non esaurisce tutto il comportamento del modello. Si trova infatti che esiste una temperatura $T_c > T_K$ al di sopra della quale l'energia libera è dominata da un unico minimo, mentre al disotto l'energia libera riceve contributi da un numero esponenziale di minimi (definiti tramite le equazioni TAP [18]). Si può definire l'entropia configurazionale $\Sigma(f) = 1/N \log \Omega(f)$, dove $\Omega(f)\delta f$ è il numero di minimi con energia compresa in $[f, f + \delta f]$ (ovviamente il δf nel logaritmo può essere trascurato per $N \rightarrow \infty$). Esiste quindi una regione $T_K < T < T_c$ in cui il sistema, pur essendo paramagnetico, riceve contributi all'energia libera da un numero molto grande di "minimi" locali dell'energia libera

stessa. Questi minimi, trattandosi di un modello di campo medio nel limite termodinamico, sono separati da barriere infinite. Ci si aspetta quindi che la presenza di un così grande numero di stati metastabili risulti importante nella dinamica del modello. Lo studio della dinamica viene fatto a partire da delle equazioni chiuse per le funzioni di correlazione e risposta

$$\begin{aligned} C(t, t') &= \frac{1}{N} \sum_i \overline{\langle s_i(t) s_i(t') \rangle} , \\ R(t, t') &= \frac{1}{N} \sum_i \frac{\overline{\delta \langle s_i(t) \rangle}}{\delta h(t')} , \end{aligned} \tag{1.68}$$

dove la barra indica la media sul disordine *quenched*. Tali equazioni (che non scriviamo rimandando a [22] anche per la discussione della soluzione) prevedono essenzialmente il seguente comportamento:

◊ Per $T > T_c$ il sistema raggiunge l'equilibrio dopo un transiente e le funzioni di correlazione e risposta verificano FDT. Per $T \rightarrow T_c^+$ tuttavia le funzioni di correlazione iniziano a sviluppare un *plateau* prima di decadere a zero, per cui la dinamica risulta notevolmente rallentata.

◊ Per $T < T_c$, partendo da un dato iniziale casuale (cioè immaginando di raffreddare di colpo da temperatura infinita), le funzioni di correlazione decadono a zero per ogni t' finito, ma si ha $\lim_{t-t' \rightarrow \infty} \lim_{t' \rightarrow \infty} C(t, t') = q_d \neq 0$ (vedi figura 1.4). Inoltre, per t, t' grandi, vale la (1.39) con

$$X(q) = \begin{cases} m_d < 1 \text{ per } q < q_d \\ 1 \text{ per } q > q_d , \end{cases} \tag{1.69}$$

dove $m_d \sim T/T_c$ per $T \sim T_c$, e per $T \rightarrow 0$ si ha ancora una temperatura effettiva T/m_d finita. La regione $C(t, t') > q_d$ è invariante per traslazioni temporali e verifica FDT, mentre la regione $C(t, t') < q_d$ non è invariante per traslazioni temporali e presenta una temperatura effettiva maggiore di quella del bagno termico. Le equazioni per C ed R sono formalmente analoghe a quelle della teoria di *mode-coupling*, discussa nel paragrafo 1.3, che sono effettivamente equazioni di campo medio in quanto trascurano i processi attivati. La temperatura di *mode-coupling* T_c viene quindi identificata con la temperatura di transizione dinamica del modello di campo medio. A partire da questi risultati si può quindi cercare di interpretare la fenomenologia della transizione vetrosa nei vetri strutturali cercando di estendere questo scenario a modelli non di campo medio, in cui i processi attivati tramite i quali gli stati metastabili decadono diventano rilevanti. Osserviamo in conclusione [19] che uno scenario simile si trova anche in modelli che non presentano disordine *quenched*, per cui non sembra essere questo l'ingrediente fondamentale per questo tipo di fenomenologia. In questo schema la comparsa della temperatura effettiva T/m_d è legata al fatto che il sistema rimane intrappolato in minimi dell'energia libera diversi da quelli da quelli visitati nella dinamica di equilibrio.

1.5.3 L'estensione del campo medio

Il tentativo di estendere i risultati precedenti ai vetri strutturali è stato fatto in [23, 19]. In questo approccio si cerca di mantenere le caratteristiche essenziali ottenute dallo studio del campo medio, e cioè:

◊ Per $T > T_c$ il sistema si trova all'equilibrio nella fase liquida e l'energia libera ha un solo minimo globale. Per $T \rightarrow T_c^+$ ci si aspetta un rallentamento della dinamica; il sistema è ben descritto dalle equazioni della teoria di *mode-coupling*.

◊ Per $T_c > T > T_K$ l'ergodicità non è rotta ma esistono un numero esponenziale di stati metastabili vicino cui il sistema si può trovare in un certo istante; è possibile definire una "entropia configurazionale" $\Sigma(f)$ analogamente a quanto fatto per il campo medio. Tuttavia il sistema si trova ancora nella fase liquida anche se la dinamica subisce un drammatico rallentamento; in questa regione il tempo di equilibratura cresce esponenzialmente e quindi può essere molto difficile raggiungere l'equilibrio.

◊ Per $T = T_K$ si presenta una transizione di fase termodinamica quando l'entropia configurazionale tende a 0 e il sistema si blocca in uno di tanti, ma non esponenziali in N , stati stabili. La transizione è analoga a quella prevista dal campo medio (secondo ordine ma con parametro d'ordine discontinuo). Sotto T_K si ha rottura della simmetria delle repliche e violazione di FDT per $q < q_{EA}$ con un fattore di violazione m che vale 1 a T_K ed è proporzionale a T a bassa temperatura (in modo da dare una temperatura effettiva finita anche per $T \rightarrow 0$).

Ci si aspetta comunque che anche per $T < T_K$ il sistema abbia una dinamica di invecchiamento molto lenta legata alla presenza dei numerosi stati metastabili; per cui, se viene preparato in uno stato fuori equilibrio, raggiunge l'equilibrio su tempi molto lunghi (eventualmente molto maggiori di quelli tipici di un esperimento); questa caratteristica, tipica dei sistemi vetrosi, impedisce l'osservazione numerica o sperimentale della transizione termodinamica dal momento che l'equilibratura risulta di fatto impossibile per temperatura minore di T_g , con $T_K < T_g < T_c$.

A partire da queste idee si cerca di impostare un calcolo delle proprietà di equilibrio a partire da principi primi; è interessante seguire i primi passi di questo tentativo perché portano ad una espressione per il fattore di violazione m , che è l'oggetto delle misure di questa tesi. Seguiamo l'impostazione data nella prima referenza di [23]; il modo in cui si introducono le repliche pur in assenza di disordine *quenched* è stato introdotto in [24]. A partire dal risultato di campo medio, si suppone di poter approssimare la funzione di partizione sommando sui minimi dell'energia libera; si suppone che l'entropia configurazionale sia una funzione convessa diversa da zero, per $T < T_c$, in un certo intervallo $[f_{min}(T), f_{max}(T)]$ (vedi figura 1.6); si ottiene

$$Z = e^{-\beta NF(T)} \sim \sum_{\alpha} e^{-\beta N f_{\alpha}} = \int_{f_{min}(T)}^{f_{max}(T)} df e^{N(\Sigma(f) - \beta f)} . \quad (1.70)$$

Si può fare un punto sella su questa espressione, per cui i minimi che dominano la somma sono quelli per cui $d\Sigma/df = 1/T$. Dato che $\Sigma(f)$ è convessa, il punto sella si troverà, per T sufficientemente alta, ad $\bar{f} > f_{min}(T)$; infatti si assume in generale che variando T l'effetto principale su $\Sigma(f)$ sia la traslazione dell'intervallo $[f_{min}, f_{max}]$. Abbassando la

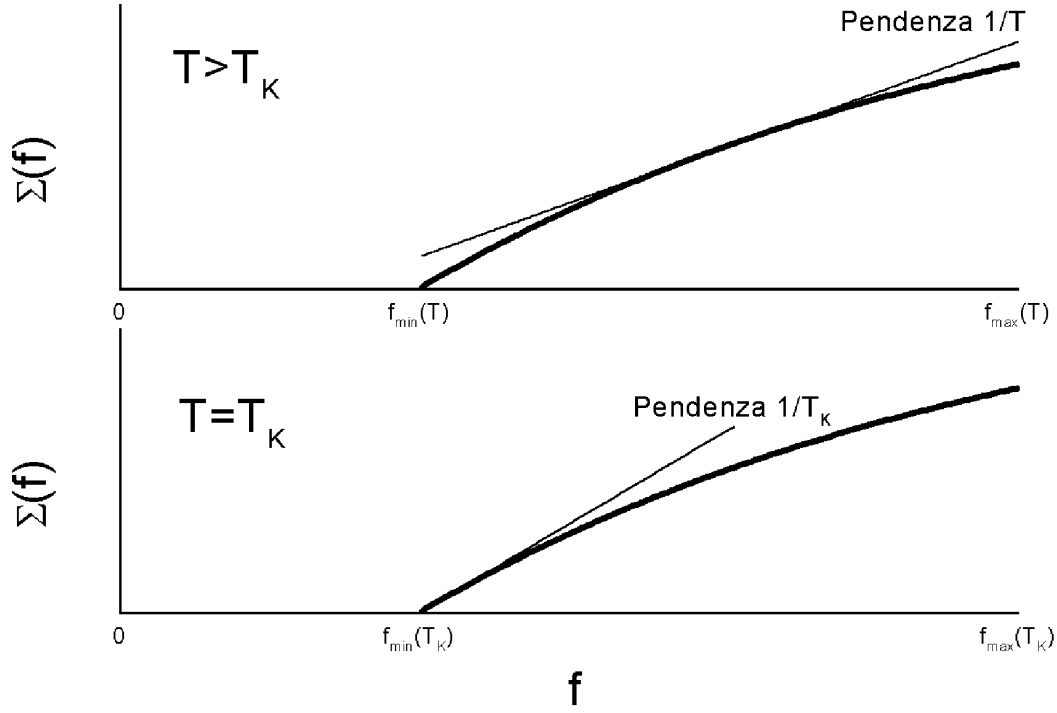


Figura 1.6: L'entropia configurazionale; risultati di questo tipo sono stati ottenuti numericamente in [23, 28] e dai modelli di campo medio. Nella figura superiore, per $T > T_K$, il punto sella è compreso in $[f_{min}, f_{max}]$; per $T = T_K$ il punto sella si sposta in f_{min} e l'entropia configurazionale si annulla.

temperatura il punto sella si sposta verso f_{min} , e per $T = T_K$ si ha $\bar{f} = f_{min}(T)$, per cui l'entropia configurazionale si annulla e si ha la transizione di fase. Il parametro d'ordine della transizione è sempre la $P(q)$ definita precedentemente. Siccome molta informazione sulla struttura dello stato vetroso è contenuta nella distribuzione $P(q)$, è naturale introdurre delle repliche del sistema. Si considera quindi il sistema composto da m copie identiche con una attrazione estensiva che viene poi mandata a zero. Si ha

$$Z_m = \frac{1}{N!^m} \int \left(\prod_{a=1}^m d\{x^a\} \right) \exp \left(-\beta \sum_{a=1}^m V(x^a) + \beta N \epsilon \sum_{1 \leq a < b \leq m} q(x^a, x^b) \right), \quad (1.71)$$

dove $\{x^a\}$ è l'insieme delle coordinate della replica a e $q(x^a, x^b)$ è stato definito in (1.60). L'effetto della piccola attrazione fra le repliche è di portarle tutte nello stesso stato (nella fase vetroso), per cui è di nuovo possibile approssimare la funzione di partizione sommando

sui minimi dell'energia libera:

$$Z_m \sim \sum_{\alpha} e^{-\beta N m f_{\alpha}} = \int_{f_{\min}(T)}^{f_{\max}(T)} df e^{N(\Sigma(f) - \beta m f)} , \quad (1.72)$$

$$F(m, T) = -\frac{1}{\beta N m} \log Z_m .$$

Per $m \rightarrow 1$ si ritrova la situazione precedente. Il punto sella $\bar{f}(m, T)$ in questo caso è definito da $d\Sigma/df = m/T$; se si assume (con un proseguimento analitico) che m possa diventare minore di uno, si trova che per $T < T_K$ esiste un m sufficientemente piccolo da far spostare il punto sella nella regione $\bar{f} > f_{\min}(T)$. Dopodiché, aumentando di nuovo m , si trova un certo valore $m^*(T)$ in cui il punto sella raggiunge $f_{\min}(T)$; da questo punto in poi il punto sella è sempre in f_{\min} per cui l'energia libera non cambia variando m : $F(m^*(T), T) = F(1, T)$. D'altra parte l'energia libera è continua attraverso $m = m^*(T)$, per cui è possibile calcolare $F(1, T)$ (cioè la vera energia libera nella fase vetrosa) a partire da $F(m, T)$ per $m < m^*(T)$, cioè dalla regione in cui il sistema delle m copie si trova nella fase liquida. Il sistema di m repliche viene definito “liquido molecolare” perché a causa della piccola attrazione si costituiscono delle “molecole” costituite da un atomo di ciascuna replica. Si trova infine, a partire dalla (1.72), che

$$\bar{f}(m, T) = \frac{\partial[mF(m, T)]}{\partial m} , \quad (1.73)$$

$$\Sigma(\bar{f}(m, T)) = -\beta m^2 \frac{\partial F(m, T)}{\partial m} .$$

Si procede quindi in questo modo:

◊ A partire dalla funzione di partizione (1.72) si calcola l'energia libera $F(m, T)$ nella fase liquida (vedi figura 1.7). Alcuni risultati sono stati ottenuti in [23] per alcuni sistemi vetrosi ben noti (Lennard-Jones, sfere soffici, silica), utilizzando schemi di approssimazione della teoria dei liquidi che non è possibile discutere qui in dettaglio.

◊ Si può quindi calcolare l'entropia configurazionale $\Sigma(f)$ invertendo le (1.73); bisognerà verificare che il risultato ottenuto sia consistente con le ipotesi fatte fino adesso. Si trova poi $m^*(T)$ utilizzando la definizione $d\Sigma(f)/df(f_{\min}(T)) = m^*(T)/T$ (visto che $m^*(T)/T$ è definito come il valore della pendenza di $\Sigma(f)$ in $f_{\min}(T)$, vedi figura 1.6). La temperatura di transizione T_K è quindi definita da $m^*(T_K) = 1$.

◊ A questo punto è possibile calcolare l'energia libera nella fase vetrosa $F(1, T)$ ricordando che $F(1, T) = F(m^*(T), T)$. Dalla conoscenza dell'energia libera seguono, ovviamente, le quantità termodinamiche di equilibrio (calore specifico ecc.).

L'ultima cosa che si può mostrare è che $m^*(T)$ è proprio il parametro che entra nella $P(q)$ (1.66), e quindi in $X(q)$ nel limite di invecchiamento; numericamente si trova $m^* \sim T/T_K$ [23]. I calcoli espliciti compiuti in [23] permettono quindi di trovare una espressione per il fattore di violazione di FDT nel limite di invecchiamento che può essere confrontato con eventuali esperimenti, pur di riuscire a raggiungere tempi sufficientemente lunghi.

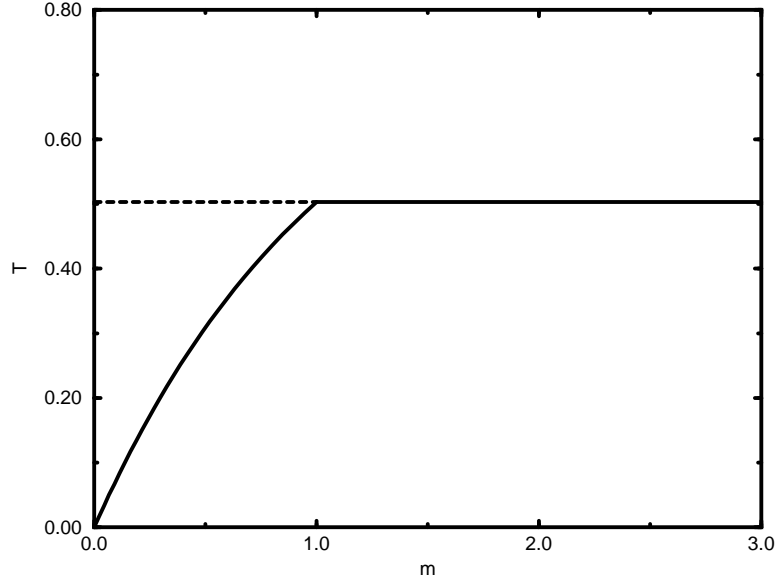


Figura 1.7: Diagramma di fase qualitativo nel piano (m, T) del sistema composto di m repliche debolmente accoppiate (da [23]). Per $T > T_K$ (linea orizzontale) il sistema è sempre liquido per qualunque m ; per $T < T_K$ si ha la transizione di fase, per $m < 1$, a un valore di temperatura più basso di T_K , determinato da m . La linea continua è $m = m^*(T)$; nella regione del vetro (sotto la linea continua) l'energia libera non dipende da m ed è quindi uguale al suo valore in $m^*(T)$, che può essere calcolato nella fase liquida.

1.5.4 Conclusioni

Possiamo quindi riassumere i risultati ottenuti in questo approccio riguardo alle temperature effettive.

◊ In campo medio si ottiene una transizione di equilibrio a T_K per cui la $P(q)$ presenta una rottura a *1-step* della simmetria delle repliche. Questo porterebbe, utilizzando la (1.47), a una violazione di FDT nel limite di invecchiamento solamente per $T < T_K$. La temperatura effettiva sarebbe uguale a T_K .

◊ Tuttavia dallo studio analitico della dinamica in campo medio si trova che esiste una temperatura di transizione dinamica $T_c > T_K$ al di sotto della quale la superficie di energia libera è dominata da molti minimi locali separati da barriere infinite. Per cui il sistema, se preparato in uno stato fuori equilibrio, rimane intrappolato in eterno in uno di questi stati e non riesce ad equilibrare: questo porta alla violazione di FDT nel limite di invecchiamento già per $T < T_c$. Lo schema di rottura è comunque quello a *1-step*, ma con una temperatura

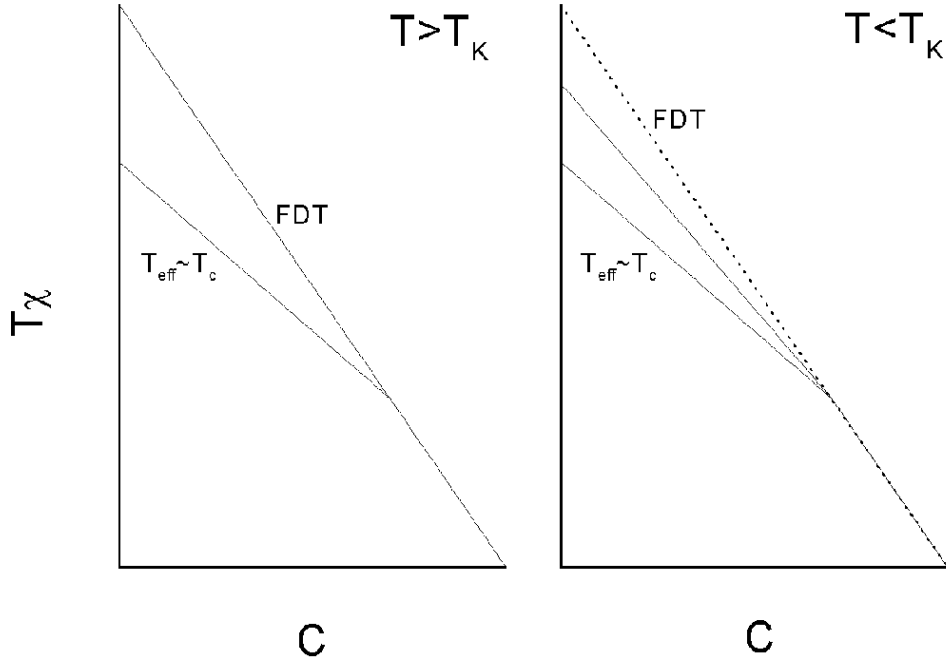


Figura 1.8: Violazione di FDT dopo un brusco raffreddamento da sopra T_c come emerge dallo schema 1RSB. Per $T > T_K$ la temperatura effettiva è dell'ordine di T_c subito dopo il raffreddamento ed evolve poi verso l'equilibrio; per $T < T_K$ si ha violazione di FDT anche per $t_w \rightarrow \infty$, e la temperatura effettiva diventa dell'ordine di T_K .

effettiva più alta, che tende a T_c per $T \rightarrow T_c$ e a un valore finito per $T \rightarrow 0$. Il fatto che in questo caso il legame tra $P(q)$ e $X(q)$ (1.47) non sia soddisfatto è probabilmente dovuto ad effetti di campo medio in cui sono trascurati i processi attivati che farebbero equilibrare il sistema anche sotto T_c .

◊ L'estensione a sistemi non di campo medio dei calcoli di equilibrio porta a uno schema per la $P(q)$ analogo a quello di campo medio; la temperatura effettiva risulta circa uguale a T_K trascurando una piccola variazione al variare di T [23].

◊ La dinamica dei modelli non di campo medio non è ancora stata studiata analiticamente perché è difficile tenere conto dei processi attivati [34]. Ci si aspetta però che, preparando il sistema in uno stato fuori equilibrio (ad esempio raffreddandolo da sopra T_c), a tempi relativamente brevi si trovi una violazione di FDT analoga a quella prevista dal campo medio ($T_{eff} \sim T_c$), dal momento che i processi attivati non sono ancora efficienti, mentre su tempi ancora più lunghi la temperatura effettiva inizi a cambiare e a portarsi verso quella di equilibrio ($T_{eff} = T$ sopra T_K e $T_{eff} \sim T_K$ sotto T_K). In questo caso tuttavia la definizione

di T_c non è ovvia dal momento che non esiste una vera temperatura di transizione dinamica. Per cui T_c può essere definita come la temperatura a cui il corrispondente sistema di campo medio ha la transizione dinamica (e quindi la temperatura di *mode-coupling*), oppure come la temperatura T_g a cui il sistema non riesce più a equilibrare sulle scale di tempo tipiche dell'esperimento. Dal momento che nelle simulazioni numeriche T_c e T_g sono in genere molto vicine e che è difficile misurare con precisione le temperature effettive, queste due definizioni sostanzialmente coincidono. Sarebbe quindi interessante poter misurare con precisione le temperature effettive in esperimenti su sistemi reali, in cui i tempi tipici sono molto più lunghi e quindi T_g e T_c sono abbastanza diverse.

Questa breve rassegna non ha assolutamente la pretesa di essere esauriente o autorevole, ma solo di presentare una possibile interpretazione delle misure sperimentali che si potrebbero ottenere dall'esperimento progettato in questa tesi. Conviene quindi consultare i lavori originali [23] e [19] da cui questo capitolo è stato tratto.

1.6 La superficie di energia potenziale

Un approccio abbastanza differente allo studio dei vetri strutturali consiste nella caratterizzazione delle proprietà topologiche della superficie di energia potenziale (SEP) del sistema. L'idea che tali proprietà contengano numerose informazioni sul comportamento dinamico e termodinamico del modello risale a Goldstein [25] e a Stillinger e Weber [26] nell'ambito dei liquidi sottoraffreddati; tuttavia è stata estesa con successo a numerosi altri ambiti (ad esempio la ricerca delle transizioni di fase [27]). Questo tipo di approccio è molto utile dal punto di vista numerico, dal momento che le proprietà della SEP possono essere studiate in dettaglio. Vedremo che anche in questo contesto emerge abbastanza naturalmente un concetto di temperatura effettiva, legata alla dinamica lenta del sistema che esplora diverse regioni della SEP.

1.6.1 Bacini e strutture inerenti

Dato un minimo della SEP, si definisce il suo bacino di attrazione nello spazio delle configurazioni come l'insieme dei punti che vanno a cadere nel minimo considerato con una procedura di minimizzazione di $V(x)$ (energia potenziale per particella). Osserviamo che la definizione data non ha nulla a che vedere con il concetto di attrattore nella teoria dei sistemi dinamici, dal momento che non c'è alcuna ragione per ritenere che la vera dinamica, che si svolge sulla superficie $V(x) = E$ nel limite termodinamico, abbia il minimo in questione come punto attrattivo. Definiamo il minimo \bar{x} "struttura inerente" e la sua energia $e_{IS} = V(\bar{x})$ "energia della struttura inerente". Questa prescrizione permette di costruire una partizione in bacini dell'intero spazio delle fasi. A questo punto si può cercare di riscrivere la funzione di partizione del sistema in termini delle caratteristiche delle strutture inerenti. Partendo da

$$Z = \lambda^{-3N} \int d\{x\} e^{-\beta N V(x)} , \quad (1.74)$$

dove $\lambda = h\sqrt{\beta/2\pi m}$ è il risultato dell'integrazione sugli impulsi, si può separare l'integrale in una somma sui bacini

$$Z = \lambda^{-3N} \sum_{\alpha} e^{-\beta N V(\bar{x}^{\alpha})} \int_{B_{\alpha}} d\{x\} e^{-\beta N \Delta_{\alpha}(x)} , \quad (1.75)$$

dove B_{α} è il bacino relativo al minimo \bar{x}^{α} e $\Delta_{\alpha}(x) = V(x) - V(\bar{x}^{\alpha})$. Si introduce quindi la densità di strutture inerenti $\Omega(e_{IS})\delta e_{IS}$ pari al numero di minimi con un valore di energia compreso tra e_{IS} e $e_{IS} + \delta e_{IS}$, e l'energia libera media dei bacini relativi a questi minimi:

$$-\beta N f(\beta, e_{IS}) = \log \left(\frac{\lambda^{-3N} \sum_{V(\bar{x}^{\alpha})=e_{IS}} \int_{B_{\alpha}} d\{x\} e^{-\beta N \Delta_{\alpha}(x)}}{\Omega(e_{IS})\delta e_{IS}} \right) , \quad (1.76)$$

e si riscrive

$$Z = \int de_{IS} \Omega(e_{IS}) e^{-\beta N (e_{IS} + f(\beta, e_{IS}))} . \quad (1.77)$$

Si definisce a questo punto l'entropia delle strutture inerenti $\Sigma(e_{IS}) = 1/N \log \Omega(e_{IS})$ e si ottiene

$$Z = \int de_{IS} e^{-\beta N (e_{IS} - T \Sigma(e_{IS}) + f(\beta, e_{IS}))} . \quad (1.78)$$

Si potrebbe essere tentati, a partire dall'espressione appena ottenuta, di identificare le strutture inerenti come i minimi dell'energia libera osservando l'analogia con il calcolo del paragrafo 1.5.3. Conviene quindi fare subito alcune osservazioni fondamentali:

◊ Non abbiamo ancora introdotto alcun legame esplicito fra la termodinamica e le strutture inerenti; queste ultime sono per il momento proprietà della SEP indipendenti dalla misura statistica su di essa definita.

◊ La superficie di energia libera dipende interamente dalla temperatura (a differenza della SEP), e quindi anche i suoi minimi e l'entropia configurazionale come funzione di f vi dipendono; mentre le strutture inerenti e la loro entropia non dipendono dalla temperatura, per quanto detto al punto precedente.

Il legame tra le strutture inerenti e le proprietà termodinamiche viene ottenuto valutando la (1.78) con un punto sella; allora

$$F(\beta, \bar{e}(\beta)) = \bar{e}(\beta) - T \Sigma(\bar{e}(\beta)) + f(\beta, \bar{e}(\beta)) , \quad (1.79)$$

dove $\bar{e}(\beta)$ è definito dalla relazione

$$T = \frac{1 + \frac{\partial f}{\partial e_{IS}}(\beta, \bar{e})}{\frac{d\Sigma}{de_{IS}}(\bar{e})} . \quad (1.80)$$

Quindi, a una certa temperatura fissata, l'integrale (1.78) è dominato dai minimi con un certo valore di e_{IS} , $\bar{e}(\beta)$. Il che fornisce un'ulteriore elemento di cautela nell'identificazione delle strutture inerenti con i minimi dell'energia libera: infatti, ad esempio per $T > T_c$, l'energia

libera ha un unico minimo, mentre al valore di \bar{e} corrispondente si troverebbe in generale una $\Sigma(\bar{e})$ diversa da zero. Ci si potrebbe aspettare però che a temperature sufficientemente basse gli stati metastabili (minimi dell'energia libera) possano essere pensati come configurazioni di "equilibrio" intorno a cui il sistema compie piccole oscillazioni: solo in questo caso le strutture inerenti sarebbero collegate con i minimi dell'energia libera. Quest'ultima affermazione rimane tuttavia un problema aperto.

1.6.2 Basse temperature

A temperature sufficientemente basse si può pensare che la dinamica del sistema consista in vibrazioni quasi armoniche in un bacino combinate con dei salti tra bacini adiacenti. In questo caso si può pensare di approssimare la $f(\beta, e_{IS})$ con l'energia libera di un sistema di oscillatori di frequenze $\omega_i(e_{IS})$, gli autovalori dell'Hessiano di $V(x)$ calcolato nel minimo, assumendo inoltre che lo spettro di queste frequenze non dipenda dal particolare minimo ma solo da e_{IS} :

$$\beta f(\beta, e_{IS}) \sim \frac{1}{N} \sum_i \log(\beta \hbar \omega_i) = g(\beta) + h(e_{IS}) . \quad (1.81)$$

Se $f(\beta, e_{IS})$ ha questa forma, si vede dalla (1.78) che è possibile fattorizzare la funzione di partizione

$$Z \sim Z_{vib} Z_{IS} , \quad (1.82)$$

con

$$\begin{aligned} Z_{vib} &= e^{-\beta N g(\beta)} , \\ Z_{IS} &= \int de_{IS} e^{-\beta N (e_{IS} - T \Sigma(e_{IS}) + h(e_{IS}))} . \end{aligned} \quad (1.83)$$

Questa fattorizzazione è consistente con la separazione della dinamica veloce all'interno del bacino da quella lenta di salto tra i bacini che è stata assunta in partenza. La validità della (1.82) è stata accertata in [28] per una miscela Lennard-Jones, per $T \lesssim 2T_c$. Le strutture inerenti possono quindi essere pensate come un sistema di livelli con una certa degenerazione $\Omega(e_{IS})$ debolmente accoppiate, in modo da assicurare l'equilibrio, con la parte vibrazionale. Se si definisce $\Sigma' = \Sigma - \beta h$, in modo che l'entropia configurazionale tenga conto anche del volume dei bacini, oltre che del numero dei minimi, la condizione che determina \bar{e} diventa

$$\frac{d\Sigma'}{de_{IS}}(\bar{e}(T)) = \frac{1}{T} , \quad (1.84)$$

coerentemente col fatto che, essendo la funzione di partizione fattorizzata, devono valere per le strutture inerenti le normali relazioni termodinamiche. L'entropia configurazionale stimata numericamente in [28] si trova essere consistente con quella trovata nell'ambito della teoria esposta nel paragrafo precedente (vedi figura 1.6), favorendo l'identificazione delle strutture inerenti e dei minimi dell'energia libera nel limite di bassa temperatura.

1.6.3 Fuori equilibrio

La separazione della funzione di partizione del sistema in una parte vibrazionale e una configurazionale debolmente accoppiate tra loro permette, nota l'entropia configurazionale, una descrizione del comportamento termodinamico del sistema a seguito di una brusca variazione di qualche parametro (pressione, temperatura) che lo porti fuori dall'equilibrio. Per fissare le idee pensiamo a un brusco raffreddamento, dove per "brusco" si intende su scale di tempo molto minori del tempo di equilibratura alla temperatura finale. Il raffreddamento viene fatto sottraendo calore ai gradi di libertà vibrazionali che possono essere pensati accoppiati a un termostato su una scala di tempo microscopica (che possiamo pensare nulla). Possiamo quindi assumere che a $t_w = 0^+$ la parte vibrazionale sia alla temperatura del bagno termico, mentre quella configurazionale si trovi ancora alla temperatura di partenza (si confronti l'esempio del paragrafo 1.3.1). Il calore comincia poi a trasferirsi dal sistema configurazionale a quello vibrazionale, e di qui al termostato, su una scala di tempo molto maggiore; il sistema configurazionale si trova quindi ad un valore di $e_{IS}(t_w)$ più alto di quello di equilibrio determinato dalla (1.80). Il processo di equilibratura si può supporre costituito di piccoli passi in ognuno dei quali il sistema è in "quasi equilibrio" a un valore di e_{IS} fissato. Per descrivere una situazione di questo tipo si può pensare di introdurre un *ensemble* in cui viene fissato, oltre a temperatura e pressione, il valore di e_{IS} . Riprendiamo a questo punto l'espressione dell'energia libera ottenuta dall'ensemble di Gibbs col vincolo di aver fissato $e_{IS} = e$, che si ottiene dalla (1.78) eliminando l'integrale sui diversi di e_{IS} :

$$F(\beta, e) = e - T\Sigma(e) + f(\beta, e) . \quad (1.85)$$

E' evidente che questa espressione non è una generalizzazione sufficiente essendo stata ricavata supponendo valida la distribuzione di Gibbs, pur col vincolo di e_{IS} fissato:

$$e^{-\beta NF(\beta, e)} = \lambda^{-3N} \int d\{x\} e^{-\beta V(x)} \delta(e_{IS}(x) - e) . \quad (1.86)$$

Possiamo allora provare a generalizzare ulteriormente la (1.85) sostituendo T , nella parte relativa al sistema configurazionale, con una certa $T_{int}(e, T)$:

$$F(\beta, e) = e - T_{int}(e, T)\Sigma(e) + f(\beta, e) . \quad (1.87)$$

A questo punto bisogna trovare una qualche equazione che definisca $T_{int}(e, T)$ e che si riduca alla (1.80) nel caso in cui il sistema sia all'equilibrio. Una possibilità è imporre che facendo una variazione δe dell'energia delle strutture inerenti mantenendo costante T si abbia

$$dF = -\Sigma dT_{int} . \quad (1.88)$$

Allora, usando la definizione (1.87)

$$\delta F = -\Sigma \frac{\partial T_{int}}{\partial e} \delta e = \delta e - \frac{\partial T_{int}}{\partial e} \Sigma \delta e - T_{int} \frac{d\Sigma}{de} \delta e + \frac{\partial f}{\partial e} \delta e , \quad (1.89)$$

si ottiene la relazione voluta:

$$T_{int}(e, T) = \frac{1 + \frac{\partial f}{\partial e}}{\frac{d\Sigma}{de}} . \quad (1.90)$$

A questo punto possiamo costruire un *ensemble* (T, T_{int}) in cui l'energia libera è data da

$$\mathcal{F}(T, T_{int}) = F(T, e(T_{int}, T)) . \quad (1.91)$$

Osserviamo che dal momento che Σ non dipende esplicitamente da T si ha

$$dF = -\Sigma \frac{\partial T_{int}}{\partial e} de - \Sigma \frac{\partial T_{int}}{\partial T} dT + \frac{\partial f}{\partial T} dT , \quad (1.92)$$

e quindi

$$\begin{aligned} d\mathcal{F} &= -\Sigma(T_{int}) dT_{int} - S_{vib}(T, T_{int}) dT , \\ S_{vib}(T, T_{int}) &= \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_e (T, e(T, T_{int})) . \end{aligned} \quad (1.93)$$

E' chiaro a questo punto che questo *ensemble* si riduce al normale canonico se si impone $T_{int} = T$: infatti confrontando la (1.80) e la (1.90) si trova $e(T, T) = \bar{e}(T)$, che equivale alla condizione di equilibrio nel canonico. Si vede quindi che nell'ambito del formalismo delle strutture inerenti è possibile trovare una espressione per la temperatura interna in funzione di quantità numericamente misurabili. La (1.90) è stata verificata in [29], e sembra in buon accordo con i risultati numerici. Inoltre relazioni analoghe alle (1.93) sono ipotizzate in [31], in cui è contenuta una interessante discussione di alcune loro conseguenze. Osserviamo in conclusione che:

◊ E' necessario (e intuitivo), per la descrizione di uno stato fuori dall'equilibrio, introdurre qualche altro parametro "termodinamico"; questa idea è sempre stata presente ogni volta che si è affrontata da un punto di vista "macroscopico" la descrizione di situazioni di questo tipo [32].

◊ E' naturale, in un esperimento come quello che si è descritto (brusco raffreddamento) che questo parametro sia una temperatura interna che descrive il grado di non equilibratura della parte configurazionale; in esperimenti diversi si può pensare di descrivere il fenomeno introducendo una "pressione effettiva", o altri parametri che si rendano necessari [30, 32].

1.6.4 Una misura fuori equilibrio?

Si potrebbe a questo punto pensare di costruire una misura sullo spazio delle configurazioni in grado di riprodurre l'energia libera (1.91). Questa misura potrebbe riprodurre il comportamento del sistema durante l'invecchiamento se si suppone che le strutture inerenti visitate durante la dinamica di invecchiamento da un singolo sistema siano quelle "tipiche" rispetto a un *ensemble* di sistemi sottoposti alla stessa dinamica [7]: cioè, se il valore di una certa osservabile al tempo t_w può essere ottenuto mediando sulle configurazioni "tipiche" del sistema

bloccato al valore di T_{int} corrispondente a quel t_w ; questa affermazione chiarisce il concetto termodinamico di “quasi equilibrio” introdotto nel paragrafo precedente. Cerchiamo questa misura a partire dalle espressioni

$$Z = \int de e^{-\beta_{int} N(e - T_{int} \Sigma(e) + f(\beta, e))} , \quad (1.94)$$

$$\mathcal{F}(T, T_{int}) = -\frac{1}{T_{int} N} \log Z ,$$

che riproducono il corretto punto di sella (1.90) e l'espressione (1.87) per l'energia libera. Invertendo il ragionamento che ha portato alla (1.78) si ottiene, definendo $e(x)$ la struttura inerente ad x e $\Delta(x) = V(x) - e(x)$

$$\begin{aligned} Z &= \int de \Omega(e) e^{-\beta_{int} N e} e^{-(\beta_{int} - \beta) N f(\beta, e)} e^{-\beta N f(\beta, e)} = \\ &= \int de \Omega(e) e^{-\beta_{int} N e} e^{-(\beta_{int} - \beta) N f(\beta, e)} \frac{\lambda^{-3N} \int d\{x\} \delta(e(x) - e) e^{-\beta N \Delta(x)}}{\Omega(e)} = \\ &= \lambda^{-3N} \int d\{x\} e^{-\beta_{int} N e(x)} e^{-(\beta_{int} - \beta) N f(\beta, e(x))} e^{-\beta N \Delta(x)} = \\ &= \int d\{x\} \mu(x) . \end{aligned} \quad (1.95)$$

La misura $\mu(x)$ ottenuta dipende dalla struttura della SEP (bisogna conoscere la funzione $f(\beta, e)$) e si riduce ovviamente alla misura di Gibbs per $\beta_{int} = \beta$. Un risultato particolarmente interessante, ottenuto numericamente in modelli di Lennard-Jones, è $f(\beta, e) \sim A + B e$. In questo caso è facile verificare che, omettendo fattori di normalizzazione

$$\mu(x) = e^{-\beta N \Delta(x)} \cdot e^{-\beta_{eff} N e(x)} , \quad (1.96)$$

dove

$$\beta_{eff} = (1 + B) \beta_{int} - B \beta . \quad (1.97)$$

La possibilità di definire una misura che genera l'energia libera (1.91) permette di verificare con una simulazione Montecarlo la bontà della descrizione che abbiamo fatto. Si può poi cercare di interpretare il parametro β_{eff} che compare nella (1.96). Pensiamo per esempio a un esperimento di fluttuazione-dissipazione fatto con la dinamica Montecarlo associata a $\mu(x)$; si può pensare che a tempi brevi, quando domina la dinamica all'interno del bacino ($e(x) \sim$ costante), si trovi una temperatura pari a T , mentre a tempi lunghi, quando conta il salto tra bacini con valori diversi di e , sia il secondo termine a dominare, per cui si dovrebbe trovare una temperatura effettiva pari a β_{eff} . Tuttavia il primo termine potrebbe avere influenza anche a tempi lunghi. Ci si può quindi chiedere se sia β_{eff} o β_{int} la temperatura associata al fattore di violazione di FDT (ammesso che ci sia violazione di FDT). Un metodo affidabile per la misurazione della temperatura effettiva, che è l'oggetto di questa tesi, potrebbe quindi essere utile a questo scopo.

1.7 Stati stazionari fuori dall'equilibrio

Fino adesso abbiamo trattato la violazione di FDT in sistemi portati fuori dall'equilibrio, ad esempio con un brusco raffreddamento, e che quindi evolvono verso l'equilibrio. La presenza di due scale di tempo nettamente separate (quella della dinamica microscopica, molto breve rispetto ai tempi sperimentali, e quella associata alla dinamica lenta che porta il sistema all'equilibrio) ha permesso di definire, in questo contesto, una “temperatura effettiva”, associata alla dinamica lenta, che sembra essere utile per la descrizione termodinamica del processo di invecchiamento. In effetti è ragionevole pensare che se il tempo di rilassamento strutturale del sistema diventa molto maggiore delle scale di tempo accessibili a un esperimento, il sistema (fuori equilibrio) possa considerarsi “bloccato” a un certo istante del processo di invecchiamento; il parametro t_w , cioè il tempo trascorso dall'evento che ha portato il sistema fuori equilibrio, funziona da parametro di controllo e determina la temperatura effettiva: $T_{eff} = T_{eff}(t_w)$. Tuttavia una situazione di questo genere è abbastanza scomoda dal punto di vista sperimentale. Infatti, per esplorare la regione di tempo associata alla dinamica lenta (e quindi alla temperatura effettiva) è necessario avere una “sonda” che agisca sulle stesse scale di tempo; ma allora non si può più pensare che la temperatura effettiva rimanga costante durante il processo di misura. Ad esempio, se si fa un esperimento di fluttuazione-dissipazione, bisognerà aspettare un tempo sufficientemente lungo per vedere il decadimento della funzione di correlazione al di sotto del *plateau* (vedi figura 1.4). Ma quello è proprio il tempo tipico necessario per cambiare il valore della temperatura effettiva. Una certa ambiguità è quindi sempre presente in esperimenti di questo genere, sebbene possa essere superata ad esempio utilizzando la regione temporale intorno al *plateau*. Una situazione molto più comoda dal punto di vista sperimentale (e anche dal punto di vista teorico) si otterrebbe riuscendo in qualche modo a bloccare il processo di invecchiamento, cioè a fissare il valore della temperatura effettiva ripristinando l'invarianza per traslazioni temporali. Un tentativo in questo senso è rappresentato dalla misura introdotta nel paragrafo 1.6.4; tuttavia si tratta chiaramente di un procedimento applicabile solo numericamente, essendo necessaria una dinamica Montecarlo, e che appare inoltre abbastanza artificioso. Esistono tuttavia alcune indicazioni e proposte riguardanti la possibilità di ottenere degli stati stazionari collegabili con gli stati visitati dal sistema durante l'invecchiamento sottoponendo il sistema a uno sforzo di taglio (*shear*). Lo *shear* può essere introdotto inserendo il campione tra due cilindri concentrici messi in rotazione uno rispetto all'altro oppure facendo scorrere il sistema tra due piatti piani infiniti [58]. In questo modo si genera nel sistema un gradiente di velocità. L'esempio più semplice di questa situazione è il flusso di Poiseuille: il fluido è posto tra due piatti piani infiniti, paralleli al piano xz e distanti h (posti ad esempio in $y = 0$ e $y = h$), che scorrono uno rispetto all'altro con velocità $\vec{v} = v\hat{x}$. Se si suppone che il fluido aderisca ai due piatti si trova un profilo di velocità

$$\vec{u}(x, y, z) = \gamma y \hat{x} \qquad \gamma = \frac{v}{h} . \qquad (1.98)$$

Si cerca quindi di stabilire una qualche corrispondenza tra gli stati stazionari caratterizzati da γ e gli stati fuori equilibrio privi di campi esterni caratterizzati da t_w . Si hanno al

momento essenzialmente tre tipi di indicazioni in questa direzione, dovute essenzialmente al lavoro di Barrat, Berthier e Kurchan [33, 34, 35]:

◊ Il risultato [34] di campo medio, ottenuto analogamente a quelli del paragrafo 1.5.2 e sugli stessi modelli: si trova una violazione di FDT analoga a quella ottenuta nel regime di invecchiamento, con la comparsa di una temperatura effettiva diversa da quella del bagno termico, e un particolare comportamento delle funzioni di correlazione e risposta al variare di γ . Osserviamo a proposito che in uno stato stazionario la (1.40) vale senza alcuna approssimazione, il che permette la definizione del fattore di violazione senza ricorrere a limiti particolari.

◊ Un effetto, detto *shear thinning*, ben noto in letteratura [36], che consiste nella decrescita della viscosità aumentando γ : $\eta \sim \gamma^{-b}$, con b compreso tra 0.5 e 1. Questo risultato è stato verificato numericamente in questa tesi (vedi paragrafo 3.2.1); il suo significato sarà chiarito in seguito.

◊ I risultati numerici [33, 35] che sembrano confermare le indicazioni dell'analisi di campo medio.

Queste indicazioni abbastanza recenti costituiscono il punto di partenza del lavoro, iniziato in questa tesi, volto a verificare sperimentalmente la possibilità di stabilire questa corrispondenza. Iniziamo con una piccola rassegna di alcuni risultati acquisiti sulla termodinamica degli stati stazionari fuori equilibrio, e discutiamo in dettaglio i risultati di campo medio e le possibili estensioni a sistemi realistici. Discutiamo una possibile generalizzazione del teorema di fluttuazione-dissipazione agli stati stazionari fuori dall'equilibrio, nota come *teorema di fluttuazione* di Gallavotti e Cohen. Infine vediamo come trattare la presenza dello *shear* nell'ambito dei modelli teorici di vetri strutturali che abbiamo introdotto.

1.7.1 Idrodinamica e produzione di entropia

Una delle caratteristiche principali degli stati fuori dall'equilibrio generati da forze termodinamiche (gradienti di velocità, densità, pressione) è la presenza di una produzione di entropia. E' possibile dare una descrizione idrodinamica di un sistema fuori equilibrio e ricavare una espressione per il tasso di produzione di entropia. Si immagina di descrivere il sistema attraverso alcune quantità mediate su dei volumetti di dimensione macroscopica ma piccola; si immagina che in ognuno di questi volumetti il sistema possa essere considerato in equilibrio termodinamico per cui si possono definire la temperatura e la pressione e vale l'equazione di stato. Si introducono quindi la densità $\rho(r, t)$, la velocità $u(r, t)$, la pressione $p(r, t)$, la temperatura $T(r, t)$ eccetera. Conviene in questo caso esplicitare gli indici con la convenzione che indici ripetuti sono sommati. Definiamo poi $\partial_t = \partial/\partial t$ e $\partial_i = \partial/\partial x_i$, $i = 1, 2, 3$.

Equazioni di conservazione

Si parte come al solito [54, 55] dalle leggi di conservazione di massa, impulso e energia:

$$\partial_t \rho(r, t) = -\partial_k [\rho(r, t) u_k(r, t)] , \quad (1.99)$$

$$\partial_t [\rho(r, t) u_i(r, t)] = -\partial_k [\rho(r, t) u_k(r, t) u_i(r, t) + P_{ki}(r, t)] , \quad (1.100)$$

$$\partial_t [\rho(r, t) e(r, t)] = -\partial_k [\rho(r, t) e(r, t) u_k(r, t) + J_k^Q(r, t) + P_{ki}(r, t) u_i(r, t)] , \quad (1.101)$$

dove $e(r, t)$ è la densità di energia totale per unità di massa, che comprende quindi anche il termine cinetico $\frac{1}{2}u^2(r, t)$; $P(r, t)$ è il tensore degli sforzi, definito da $dF_i = -dS_k P_{ki}$, e rappresenta la forza esercitata dal fluido su un elemento di superficie dS posto in (r, t) con la stessa velocità del fluido $u(r, t)$: in questo modo sono eliminati da P i contributi dovuti al flusso di impulso associato al campo di velocità, rappresentato invece dal primo termine del secondo membro di (1.100); $J_k^Q(r, t)$ è il flusso di energia, definito da $dQ = -dS_k J_k^Q$, dove dS è definita come sopra, per cui da J^Q è escluso il flusso di energia cinetica e rimane solo il contributo diffusivo: nella (1.101) quindi il primo termine rappresenta il flusso convettivo, il secondo la diffusione termica, il terzo il lavoro delle forze di pressione.

Relazioni costitutive e equazioni di Navier-Stokes

Dalle equazioni di conservazione, come è noto [58], si ottengono le equazioni di Navier-Stokes se si assumono le relazioni

$$\begin{aligned} P_{ki}(r, t) &= p(r, t) \delta_{ki} - \eta (\partial_i u_k(r, t) + \partial_k u_i(r, t) - \frac{2}{3} \delta_{ki} \partial_l u_l(r, t)) - \zeta \delta_{ki} \partial_l u_l(r, t) , \\ J_k^Q(r, t) &= -\lambda \partial_k T(r, t) , \end{aligned} \quad (1.102)$$

dette “relazione costitutive”, e la validità dell’equazione di stato in ogni volumetto; in questo modo si ottengono cinque equazioni nelle incognite ρ , T e u , contenenti alcuni parametri fenomenologici: i “coefficienti di trasporto”, introdotti nelle relazioni costitutive, e alcune derivate termodinamiche (calori specifici, compressibilità). Le equazioni di Navier-Stokes possono poi essere linearizzate intorno all’equilibrio e forniscono ad esempio un’ottima descrizione del fattore di struttura dinamico $S(q, \omega)$, che viene misurato in esperimenti di diffusione della luce (vedi il paragrafo 4.1).

Produzione di entropia

Le equazioni di conservazione possono essere riscritte in una forma più comoda definendo l’operatore $d/dt = \partial_t + u_k(r, t) \partial_k$:

$$\frac{d\rho(r, t)}{dt} = -\rho(r, t) \partial_k u_k(r, t) , \quad (1.103)$$

$$\rho(r, t) \frac{du_i(r, t)}{dt} = -\partial_k P_{ki}(r, t) , \quad (1.104)$$

$$\rho(r, t) \frac{dU(r, t)}{dt} = -\partial_k J_k^Q(r, t) - P_{kl}(r, t) \partial_k u_l(r, t) , \quad (1.105)$$

dove $U(r, t) = e(r, t) - \frac{1}{2}u^2(r, t)$ è l'energia interna del fluido. Deriviamo a partire da queste espressioni una espressione per il tasso di produzione di entropia $\sigma(r, t)$, definito da

$$\frac{dS}{dt} = \int_V dr \sigma(r, t) - \int_S dS_k [J_k^S(r, t) + \rho(r, t)s(r, t)u_k(r, t)] , \quad (1.106)$$

per un volume di fluido V arbitrario; J^S è come al solito il flusso totale di entropia attraverso una superficie che si muove con velocità $u(r, t)$. L'entropia totale nel volume V è l'integrale su V della densità di entropia $\rho(r, t)s(r, t)$, che è ben definita perché abbiamo assunto che ogni volumetto del fluido si trovi all'equilibrio. Questa assunzione è tuttavia abbastanza forte perché, come abbiamo accennato, in alcuni sistemi sotto *shear* non si ha equilibrio nemmeno localmente, dal momento che compare una temperatura effettiva diversa da quella del bagno termico e non vale FDT. Tuttavia, come discuteremo meglio in seguito, in sistemi i cui tempi di rilassamento sono molto corti rispetto alle scale di tempo introdotte dalle forze termodinamiche, l'equilibrio locale è ancora verificato e questa derivazione è corretta. Otteniamo dalla (1.106), dal momento che il volume V è arbitrario,

$$\partial_t[\rho(r, t)s(r, t)] = \sigma(r, t) - \partial_l[J_l^S(r, t) + \rho(r, t)s(r, t)u_l(r, t)] , \quad (1.107)$$

ovvero

$$\rho(r, t)\frac{ds(r, t)}{dt} = \sigma(r, t) - \partial_l J_l^S(r, t) . \quad (1.108)$$

A questo punto utilizziamo il primo principio della termodinamica $TdS = dU + pdV$ in forma locale:

$$T(r, t)\frac{ds(r, t)}{dt} = \frac{dU(r, t)}{dt} + \frac{p(r, t)}{\rho^2(r, t)}\frac{d\rho(r, t)}{dt} , \quad (1.109)$$

e utilizzando le (1.103), (1.105), moltiplicando per $\rho(r, t)$ e dividendo per $p(r, t)$ otteniamo

$$\rho(r, t)\frac{ds(r, t)}{dt} = -\frac{1}{T(r, t)}[\partial_l J_l^Q(r, t) + P_{ki}(r, t)\partial_k u_l(r, t) - p(r, t)\partial_l u_l(r, t)] . \quad (1.110)$$

Utilizzando ora il secondo principio della termodinamica $dQ = TdS$ abbiamo $J^Q(r, t) = T(r, t)J^S(r, t)$ e allora confrontando le (1.108) e (1.110) e sostituendo $J^S(r, t)$ nella prima troviamo

$$\sigma(r, t) = -\frac{J_l^Q(r, t)\partial_l T(r, t)}{T^2(r, t)} - \frac{P_{ki}(r, t)\partial_k u_l(r, t) - p(r, t)\partial_l u_l(r, t)}{T(r, t)} . \quad (1.111)$$

Definiamo il tensore di viscosità sottraendo al tensore degli sforzi la sua parte di equilibrio, $\Pi_{ki}(r, t) = P_{ki}(r, t) - p(r, t)\delta_{ki}$, e otteniamo

$$\sigma(r, t) = -\frac{1}{T^2(r, t)}J_l^Q(r, t)\partial_l T(r, t) - \frac{1}{T(r, t)}\Pi_{ki}(r, t)\partial_k u_l(r, t) . \quad (1.112)$$

Forma generale delle relazioni costitutive

Si postula [55] che il tasso di produzione di entropia abbia la forma

$$\sigma = X_i J_i , \quad (1.113)$$

dove X_i sono le forze termodinamiche e J_i i loro flussi coniugati. Si vede bene dalla (1.112) che si possono identificare come forze termodinamiche $-\nabla T/T^2$ e il tensore $-\nabla u/T$ e come flussi corrispondenti J^Q e Π . Le relazioni costitutive (1.102) sono quindi esempi di relazioni costitutive più generali della forma

$$J_i = L_{ij} X_j , \quad (1.114)$$

dove gli L_{ij} sono i coefficienti di trasporto. Se postuliamo che valgano delle relazioni costitutive si trova

$$\sigma = X_i L_{ij} X_j . \quad (1.115)$$

E' facile verificare che le relazioni costitutive (1.102) danno un'espressione per σ definita positiva. Ad esempio per un flusso del tipo (1.98) termostato in modo che la temperatura sia costante si ottiene

$$\sigma = -\frac{\gamma \Pi_{yx}(r, t)}{T(r, t)} = \frac{\gamma^2 \eta}{T} . \quad (1.116)$$

Conclusioni

Riepiloghiamo in conclusione le condizioni sotto cui questo tipo di ragionamenti possono essere validi:

◇ Le forze termodinamiche devono essere sufficientemente deboli in modo che le relazioni costitutive, che possono essere pensate come sviluppi di Taylor dei flussi in funzione delle forze, siano valide.

◇ Il sistema deve essere sufficientemente vicino all'equilibrio in modo che valga l'equilibrio locale; vedremo nel paragrafo 1.7.5 che questo non è sempre vero anche per valori abbastanza piccoli delle forze termodinamiche. In particolare bisognerà che tutti i tempi di rilassamento presenti nel sistema siano piccoli rispetto alle scale di tempo su cui agiscono le forze termodinamiche, e che la lunghezza di correlazione del sistema sia piccola rispetto alle lunghezze su cui variano le forze termodinamiche.

In questo paragrafo abbiamo quindi visto come si possa dare una descrizione idrodinamica in uno stato fuori equilibrio nel limite idrodinamico in cui le forze variano lentamente nel tempo e nello spazio. Vediamo adesso come è possibile trattare dal punto di vista microscopico uno stato fuori equilibrio. Poi vedremo che succede in presenza di una dinamica lenta, ovvero in una situazione in cui una forza termodinamica arbitrariamente lenta agisce comunque sulle scale dei tempi di rilassamento del sistema.

1.7.2 Descrizione microscopica

Un sistema classico può essere descritto statisticamente introducendo un *ensemble*, cioè un numero infinito di copie del sistema [56]. Si definisce poi una funzione di distribuzione sullo

spazio delle fasi $f(\Gamma, t)\delta\Gamma$, come il numero di elementi dell'*ensemble* che al tempo t si trovano in un volumetto $\delta\Gamma$ di spazio delle fasi intorno al punto Γ . All'equilibrio, per un sistema accoppiato ad un bagno termico, è ben noto che la funzione $f(\Gamma, t)$ non dipende dal tempo ed è data dalla distribuzione di Gibbs. Invece la funzione di distribuzione evolverà nel tempo; tuttavia il numero di elementi dell'*ensemble* deve essere conservato e quindi si avrà una legge analoga alla (1.99):

$$\partial_t f(\Gamma, t) = -\partial_i [f(\Gamma, t)\dot{\Gamma}_i] , \quad (1.117)$$

usando una notazione analoga a quella del paragrafo precedente con $\Gamma = (p_i, q_i)$, $i = 1, \dots, 3N$ e $\partial_i = \partial/\partial\Gamma_i$. Si ottiene quindi, definendo ancora l'operatore $d/dt = \partial_t + \dot{\Gamma}_i \partial_i$

$$\frac{df(\Gamma, t)}{dt} = -f(\Gamma, t)\partial_i \dot{\Gamma}_i = -f(\Gamma, t)\Lambda(\Gamma) , \quad (1.118)$$

dove abbiamo definito il “tasso di espansione dello spazio delle fasi” $\Lambda(\Gamma)$. Invertendo la relazione precedente si trova:

$$\Lambda(\Gamma) = \partial_i \dot{\Gamma}_i = -\frac{d}{dt} \log f(\Gamma, t) . \quad (1.119)$$

Osserviamo che per un sistema hamiltoniano si ha $\Lambda = 0$. Altrimenti possiamo scrivere

$$\log f(\Gamma(t), t) = -\int_{t_0}^t \Lambda(\Gamma(t')) dt' + \log f(\Gamma_0, t_0) , \quad (1.120)$$

dove $\Gamma(t)$ è una traiettoria del sistema che parte da Γ_0 al tempo t_0 che prendiamo 0 per semplicità. Allora

$$\frac{f(\Gamma(t), t)}{f(\Gamma_0, 0)} = \exp \left[-\int_0^t \Lambda(\Gamma(t')) dt' \right] . \quad (1.121)$$

Abbiamo definito $f(\Gamma_0, 0) = \delta N / \delta\Gamma_0$, dove $\delta\Gamma_0$ è un volumetto che al tempo 0 contiene un numero δN di elementi. Allora, definendo il volumetto $\delta\Gamma$ che al tempo t contiene gli stessi elementi, si ha, per t piccolo:

$$\frac{f(\Gamma(t), t)}{f(\Gamma_0, 0)} = \frac{\delta\Gamma_0}{\delta\Gamma} . \quad (1.122)$$

Utilizzando la (1.121) per $t = \delta t$ infinitesimo si trova

$$\frac{\delta\Gamma - \delta\Gamma_0}{\delta\Gamma_0 \delta t} = \Lambda(\Gamma_0) , \quad (1.123)$$

per cui Λ viene detto appunto “tasso di espansione dello spazio delle fasi”. La dimostrazione della (1.123) può essere fatta in modo molto più semplice e rigoroso [38]; in questo modo però si vede la connessione tra contrazione dello spazio delle fasi e evoluzione della funzione di distribuzione. Per un sistema hamiltoniano, essendo $\Lambda = 0$, il volume di un insieme è costante sotto l'evoluzione temporale.

Operatori di evoluzione

E' possibile poi costruire un operatore di evoluzione temporale; se le equazioni del moto non dipendono esplicitamente dal tempo si ha

$$\frac{\partial f(\Gamma, t)}{\partial t} = -[\Lambda(\Gamma) + \dot{\Gamma}_i \partial_i] f(\Gamma, t) = -i \hat{\mathcal{L}} f(\Gamma, t) . \quad (1.124)$$

L'operatore $\hat{\mathcal{L}}$ è detto f-Liouvilliano. Le osservabili invece evolvono secondo la

$$\frac{dB(\Gamma(t))}{dt} = \dot{\Gamma}_i \partial_i B(\Gamma(t)) = i \hat{L} B(\Gamma(t)) . \quad (1.125)$$

Questo secondo operatore è detto p-Liouvilliano. I due operatori sono legati dalla relazione

$$\hat{\mathcal{L}} = \hat{L} - i\Lambda . \quad (1.126)$$

Per uno stato stazionario si ha $f(\Gamma, t) = f_0(\Gamma)$ e $\hat{\mathcal{L}} f_0 = 0$, e si può dimostrare [55] che il p-Liouvilliano è hermitiano sullo spazio delle osservabili $B(\Gamma)$; per un sistema hamiltoniano quindi anche l'f-Liouvilliano è hermitiano, dato che i due coincidono. Questa proprietà è fondamentale per la derivazione classica della formula di Green-Kubo (1.16) (in cui ovviamente bisogna sostituire il commutatore con la parentesi di Poisson). Tuttavia in presenza di un tasso di contrazione non nullo l'f-Liouvilliano non è più hermitiano e quindi la generalizzazione della formula di Green-Kubo non è possibile. Non è neanche possibile generalizzare il teorema di fluttuazione-dissipazione, che, come abbiamo visto, dipende dalla *condizione KMS* che dipende a sua volta [4] dalla distribuzione di Gibbs; questo si può intuire già dal fatto che nel teorema di fluttuazione-dissipazione la temperatura compare come un parametro caratteristico della distribuzione di equilibrio f_0 , parametro che ovviamente non compare se si suppone di avere a che fare con una f_0 diversa da quella di Gibbs. Osserviamo però che quanto abbiamo detto si riferisce a perturbazioni *intorno allo stato stazionario fuori equilibrio*.

1.7.3 Formula di Kubo e relazioni di Onsager

E' invece possibile [55] ottenere una formula di Green-Kubo analoga alla (1.16) per perturbazioni non hamiltoniane *intorno allo stato di equilibrio*, come ad esempio le forze termodinamiche stesse. Questa formula, che non ricaviamo dal momento che la dimostrazione è analoga a quella del teorema di fluttuazione-dissipazione, afferma che aggiungendo alle equazioni del moto una perturbazione della forma

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{p_i}{m} + C_i(\Gamma) a(t) , \\ \dot{p}_i &= F_i + D_i(\Gamma) a(t) , \end{aligned} \quad (1.127)$$

dove C_i e D_i sono osservabili definite sullo spazio delle fasi, si ha, se la forza esterna è sufficientemente piccola,

$$R_{BJ}(t - t') = \frac{\delta \langle B(t) \rangle_a}{\delta a(t')} \Big|_{a=0} = -\frac{\theta(t - t')}{T} \langle B(t) J(t') \rangle_0 , \quad (1.128)$$

dove $J(\Gamma)$ è definito da

$$\frac{dH_0}{dt} = - \sum_i [-D_i \frac{p_i}{m} + C_i F_i] a(t) = -J(\Gamma) a(t) . \quad (1.129)$$

Se la perturbazione deriva da una hamiltoniana $V(t) = -a(t)A(p, q)$ è immediato verificare che $J(\Gamma) = \{A, H_0\} = -\dot{A}_{eq}$; la (1.16) si riottiene integrando per parti [54]. E' possibile infine, utilizzando la (1.128), derivare una espressione per i coefficienti di trasporto L_{ij} introdotti in (1.114). Osserviamo però che la definizione (1.114) ha senso solo nel limite idrodinamico in cui le forze termodinamiche X_j variano lentamente nel tempo e nello spazio. Più in generale si ha, per una perturbazione intorno all'equilibrio:

$$\langle J_i(t) \rangle = -TV \int_{-\infty}^t dt' R_{ij}(t-t') X_j(t') . \quad (1.130)$$

Infatti accendendo le perturbazioni $X_j(t)$ si ha, supponendo per semplicità che si abbia omogeneità spaziale e usando la (1.113) e la (1.106) trascurando i termini di superficie:

$$\frac{d \langle H_0 \rangle}{dt} = \frac{dU}{dt} = T \frac{dS}{dt} = TV \sigma = TV \langle J_i \rangle X_i , \quad (1.131)$$

da cui si vede che J_i è il flusso coniugato a $-VTX_i$ secondo la (1.129). Il caso (1.114) si ritrova se si suppone di accendere le forze al tempo 0 e guardare quello che avviene per $t \rightarrow \infty$. Allora

$$\langle J_i \rangle_{\infty} = \left[-TV \int_0^{\infty} d\tau R_{ij}(\tau) \right] X_j , \quad (1.132)$$

e quindi utilizzando la formula di Kubo si trova

$$L_{ij} = -TV \int_0^{\infty} dt R_{ij}(t) = V \int_0^{\infty} dt \langle J_i(t) J_j(0) \rangle_0 . \quad (1.133)$$

Quest'ultima espressione per i coefficienti di trasporto è di per se interessante; inoltre, osservando che la funzione di correlazione $\langle J_i(t) J_j(0) \rangle$ è pari, si trovano le relazioni di *reciprocità di Onsager*:

$$L_{ij} = L_{ji} . \quad (1.134)$$

1.7.4 Il teorema di fluttuazione di Gallavotti e Cohen

Una teorema interessante valido in stati stazionari fuori equilibrio è stato ottenuto molto recentemente da Gallavotti e Cohen [37, 39], a seguito di alcune osservazioni numeriche [42] ottenute su sistemi Lennard-Jones posti sotto *shear* nella fase liquida. Il teorema è stato poi esteso da Kurchan [41] a un sistema sottoposto a una dinamica di Langevin. Gallavotti [40] ha poi dimostrato che nel limite in cui le forze termodinamiche che generano lo stato stazionario fuori equilibrio svaniscono il teorema di fluttuazione implica le formule di Green-Kubo e le relazioni di reciprocità di Onsager per i coefficienti di trasporto, riducendosi quindi,

in un certo senso, al teorema di fluttuazione-dissipazione. Diamo qui solamente l'enunciato del teorema, che è discusso in [37] in dettaglio; vedremo poi nel paragrafo 2.4 una possibile applicazione interessante. Per discutere il teorema conviene fissare le idee su un ben noto modello microscopico del flusso (1.98); si considera un sistema di N particelle soggette alle equazioni del moto *SLLOD* con condizioni periodiche di Lees-Edwards [55]:

$$\begin{aligned}\dot{q}_i &= \frac{p_i}{m} + \gamma y_i \hat{x} , \\ \dot{p}_i &= F_i - \gamma p_{yi} \hat{x} - \alpha(\Gamma) p_i .\end{aligned}\tag{1.135}$$

Il moltiplicatore α serve a imporre il vincolo di conservazione dell'energia totale $H_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(q)$, ed è dato da

$$\alpha(\Gamma) = -\gamma \frac{\sum_i [p_{xi} p_{yi} / m + F_{xi} y_i]}{\sum_i p_i^2 / m} .\tag{1.136}$$

Introducendo la forza F_{ij} dovuta alla particella j che agisce sulla particella i il secondo termine del numeratore diventa

$$\sum_i F_{xi} y_i = \sum_{i \neq j} F_{ijx} y_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} F_{ijx} (y_i - y_j) = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} F_{ijx} y_{ij} ,\tag{1.137}$$

dove nel penultimo passaggio si è usata l'antisimmetria di F_{ij} . Il numeratore della (1.136) così riscritto è uguale [55] all'espressione microscopica della componente yx del tensore degli sforzi (moltiplicato per il volume), per cui:

$$\alpha(\Gamma) = -\gamma \frac{P_{yx}(p, q)V}{\sum_i p_i^2 / m} .\tag{1.138}$$

Possiamo poi calcolare il tasso di espansione dello spazio delle fasi dalla divergenza delle equazioni del moto:

$$\Lambda(\Gamma) = \partial_i \dot{\Gamma}_i = -3N\alpha(\Gamma) + o(1) .\tag{1.139}$$

Troviamo quindi che il tasso di espansione è proporzionale ad α per N sufficientemente grande. Confrontando infine la (1.138) con la relazione (1.116), ricavata macroscopicamente, possiamo identificare

$$\begin{aligned}\sigma &= \langle \sigma(\Gamma) \rangle , \\ \sigma(\Gamma) &= \frac{3N}{V} \alpha(\Gamma) = -\frac{1}{V} \Lambda(\Gamma) ,\end{aligned}\tag{1.140}$$

almeno per valori di γ tali che la descrizione macroscopica abbia senso. Si trova quindi che il tasso di produzione di entropia è proporzionale al tasso di contrazione dello spazio delle fasi. Consideriamo a questo punto la media di $\sigma(x)$ lungo un segmento $\Gamma_i(t)$ di traiettoria del sistema di lunghezza temporale τ :

$$\langle \sigma \rangle_\tau^i = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \sigma(\Gamma_i(t)) .\tag{1.141}$$

Si può definire la distribuzione di probabilità dei valori di $\langle \sigma \rangle_\tau$: indichiamo con $\pi_\tau(p)$ la probabilità che si abbia $\langle \sigma \rangle_\tau = p\sigma$ (definiamo così una variabile adimensionale $p = \langle \sigma \rangle_\tau / \sigma$). Il *teorema di fluttuazione*, derivato in [39] sotto alcune ipotesi sulla struttura dello spazio delle fasi e dell'attrattore del sistema, afferma che, per $\tau \rightarrow \infty$

$$\frac{\pi_\tau(p)}{\pi_\tau(-p)} = e^{pV\sigma\tau} . \quad (1.142)$$

Si ottiene quindi una informazione sulla distribuzione delle fluttuazioni del tasso di produzione di entropia. Osserviamo però che la media di p è ovviamente 1, per cui la verifica del teorema è molto delicata sperimentalmente essendo necessarie fluttuazioni grandi su intervalli di tempo lunghi. Alcune verifiche numeriche della validità della (1.142) sono state ottenute in [42, 39]. E' notevole il fatto che il teorema di fluttuazione non contenga parametri liberi [39], e quindi possa essere utilizzato come verifica delle ipotesi fatte circa la struttura dello spazio delle fasi accessibile al sistema. La dimostrazione della (1.142) è stata trovata in [41] per una dinamica di Langevin; nello stesso lavoro si ipotizza tuttavia che la (1.142) possa non essere valida in sistemi con una dinamica lenta che per $\gamma = 0$ li porterebbe all'equilibrio in un tempo molto lungo, e che presentano violazioni di FDT. Uno studio numerico della (1.142) in condizioni in cui i tempi di rilassamento del sistema sono lunghi rispetto alle scale di tempo rilevanti non è tuttavia, credo, ancora disponibile.

1.7.5 Sistemi con una dinamica lenta

L'introduzione dello *shear* in sistemi in cui i tempi di rilassamento sono molto lunghi sembra portare a una fenomenologia molto interessante. Il primo effetto che si osserva è che il sistema, che per $\gamma = 0$ invecchia su scale di tempo molto lunghe e non raggiunge mai l'equilibrio sui tempi tipici di un esperimento, si porta, in un tempo dell'ordine di $1/\gamma$, in uno stato stazionario fuori equilibrio. Vediamo in questo paragrafo cosa comporta la presenza dello *shear* per sistemi di campo medio, e poi i risultati numerici disponibili e alcune possibili interpretazioni.

Campo medio

In [34] viene introdotta in un modello di campo medio analogo a quello del paragrafo 1.5.2 (*p-spin* sferico) una forza esterna non derivabile da un potenziale, proporzionale a un certo parametro ε . Si possono ancora scrivere delle equazioni chiuse per le funzioni di correlazione e di risposta, che si risolvono analiticamente nel limite di ε piccolo. Riassumiamo i risultati ottenuti in [34] integrando con alcune figure tratte dal lavoro originale; T_c è la temperatura di transizione dinamica per il modello con $\varepsilon = 0$.

◊ Per $T > T_c$ la funzione di correlazione presenta, per $\varepsilon = 0$, un rilassamento a due tempi. Si trova che aumentando ε il tempo di rilassamento "vibrazionale" non cambia mentre quello "strutturale" (che denominiamo τ_α) si accorcia, finché per ε sufficientemente alto i due tempi risultano dello stesso ordine di grandezza, vedi figura 1.9. In particolare per ε

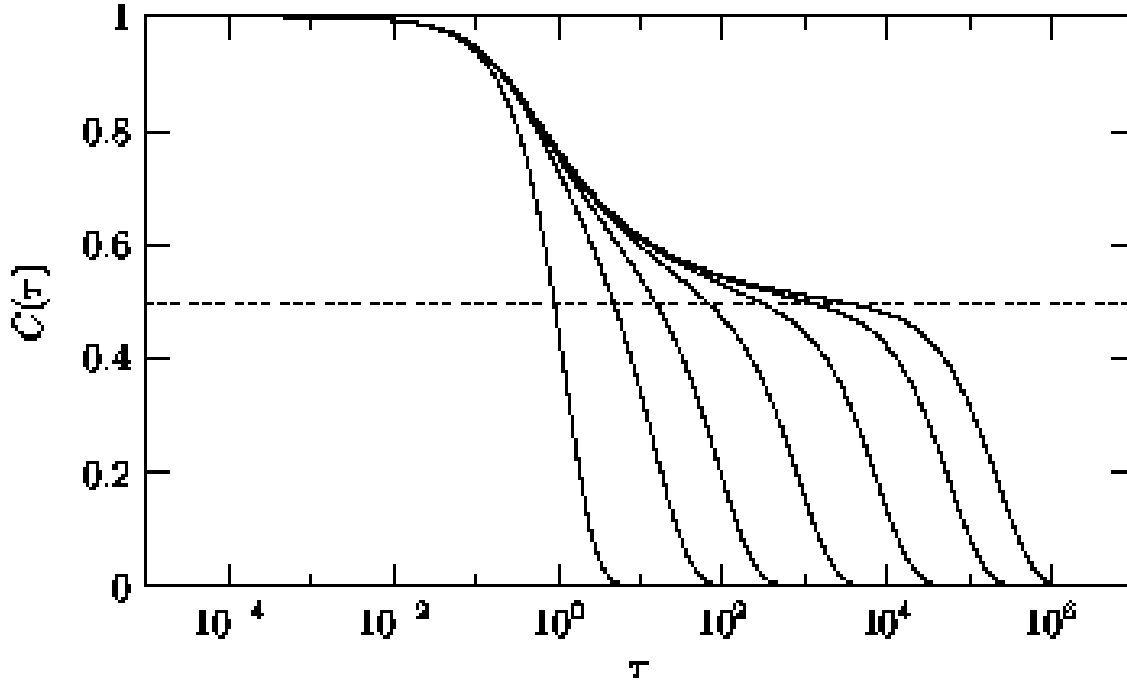


Figura 1.9: Funzioni di correlazione sotto shear in campo medio, per $T > T_c$ (da [34]). Da sinistra a destra, $\varepsilon=5, 0.333, 0.143, 0.05, 0.0158, 0.00447$ e 0 .

sufficientemente piccolo τ_α è costante (regime “Newtoniano”), mentre superando un certo valore critico si trova $\tau_\alpha \sim \gamma^{-2/3}$, dove in questo modello $\gamma = \varepsilon/\tau_\alpha$.

◊ Sempre per $T > T_c$, si trova una violazione di FDT con un fattore di violazione di tipo B (figura 1.5); aumentando troppo ε però le due scale di tempo tendono a diventare confrontabili e il fattore di violazione varia con continuità dal valore a $C = 1$ al valore a $C = 0$ (figura 1.10). La temperatura effettiva è quindi ben definita solo per ε sufficientemente piccolo: nel seguito conviene quindi indicare con X_∞ il valore di X a tempo infinito, in modo che per $\varepsilon \sim 0$ si abbia $T_{eff} = T/X_\infty$. Per $\varepsilon \rightarrow 0$ invece si recupera FDT.

◊ Per $T < T_c$ si trova un comportamento abbastanza strano, dovuto al fatto che il sistema non equilibra mai per $\varepsilon = 0$. Si trova che raffreddando il sistema da sopra T_c ad $\varepsilon \neq 0$ si ottiene uno stato stazionario con τ_α finito; mandando poi ε a zero τ_α diverge e il sistema finisce nuovamente fuori equilibrio. Per cui sotto T_c il sistema non ha un regime Newtoniano, nel senso che per $\varepsilon \rightarrow 0$ la viscosità continua ad aumentare all’infinito invece di raggiungere un valore finito. Inoltre si continua ad avere violazione di FDT anche per $\varepsilon \rightarrow 0$.

E’ possibile riassumere il comportamento del sistema in un “diagramma di fase” [34] rappresentato in figura 1.11. La regione “vetrosa” si trova sul segmento dell’asse T compreso tra 0 e T_c . In questa regione, come abbiamo già visto, il sistema non riesce a equilibrare

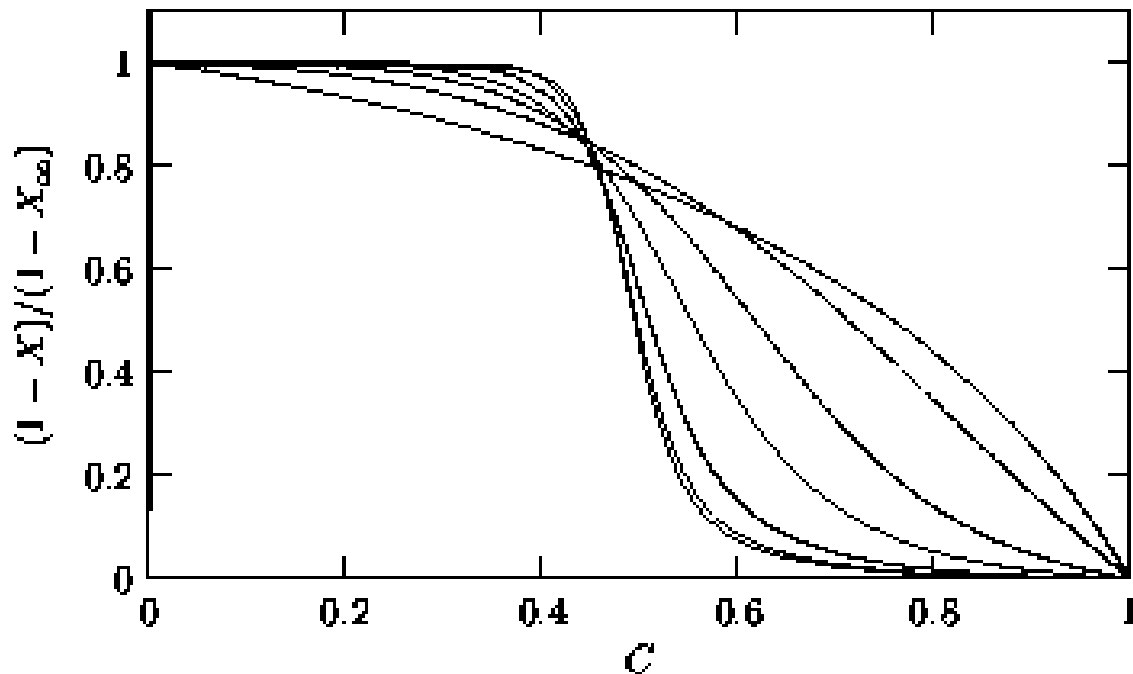


Figura 1.10: Fattore di violazione (normalizzato) sotto shear in campo medio, per $T > T_c$ (da [34]). Dall'alto in basso rispetto alla parte destra della figura, $\varepsilon=5, 1, 0.333, 0.143, 0.0448, 0.0141, 0.00141$.

se preparato fuori equilibrio a causa della complicata struttura della superficie di energia libera, e rimane quindi bloccato al disopra di una certa “soglia” in energia libera. Per cui un ε arbitrariamente piccolo è in grado di rendere il sistema stazionario subito al disopra della soglia; per $\varepsilon \rightarrow 0$ si recupera l'equilibrio solamente per $T > T_c$ dal momento che per $T < T_c$ il sistema viene di nuovo a trovarsi al disopra della soglia senza poter scendere.

Estensione del campo medio

In [34] si cerca poi di estendere qualitativamente questo scenario a un sistema non di campo medio. La differenza è che ora, per $T > T_K$, i processi attivati permettono al sistema di “saltare” fra stati metastabili diminuendo la sua energia libera e portandosi al disotto della “soglia” definita in campo medio. Non è quindi sufficiente un ε piccolo a piacere per riportarlo in uno stato stazionario. Ci si può aspettare di ottenere uno stato stazionario solo quando $1/\gamma$ diventa dell'ordine del tempo di rilassamento τ_α . Altrimenti il sistema continuerà la sua dinamica di invecchiamento aumentando il suo τ_α fino a renderlo confrontabile con $1/\gamma$, il che però potrebbe richiedere tempi molto più lunghi di quelli tipici di un esperimento. Quindi per

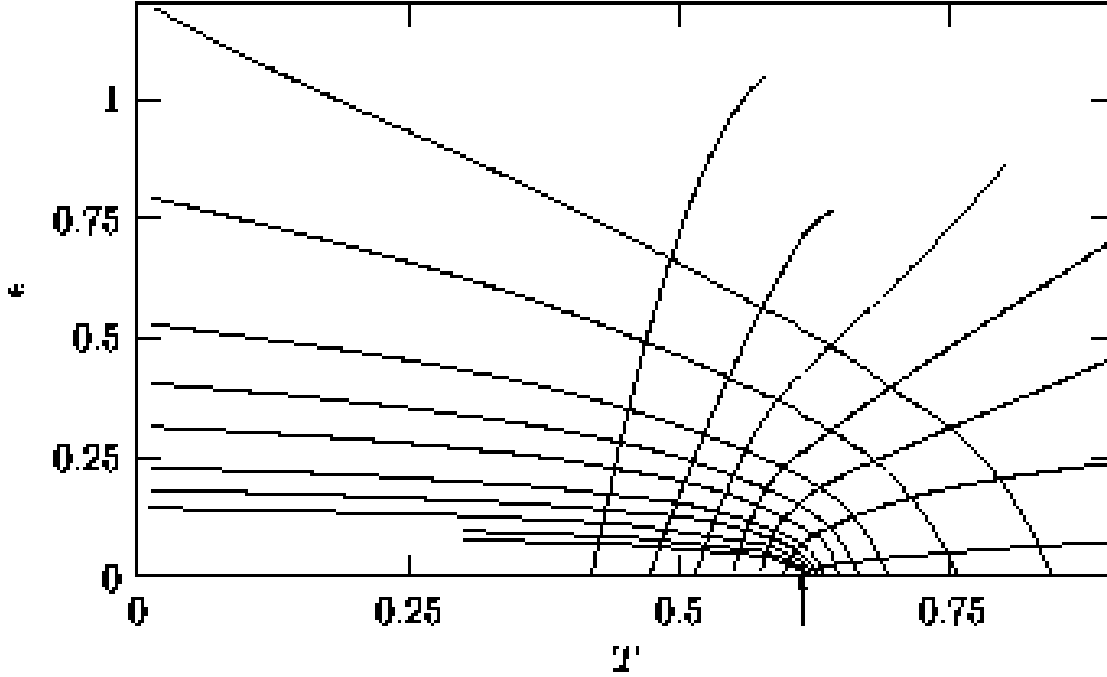


Figura 1.11: Il “diagramma di fase” di campo medio nel piano (ε, T) (da [34]). Le curve che piegano a sinistra sono le iso- τ_α , quelle che piegano a destra sono le iso- X_∞ . T_c è indicata dalla freccia. Le curve sono $\tau_\alpha=5, 10, 25, 50, \dots, 5000$ (dall’alto in basso), e $X=0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 0.99$ (da sinistra a destra).

un sistema realistico lo *shear* dovrebbe produrre qualche effetto osservabile solamente qualora la scala di tempo da esso introdotta ($1/\gamma$) sia minore o uguale al tempo di rilassamento τ_α . Ne risulta un diagramma di fase come quello riportato in figura 1.12: esiste una curva iso- τ_α “critica”, evidenziata in grassetto, al di sotto della quale il sistema non è più equilibrabile sulle scale di tempo tipiche dell’esperimento. Ovviamente essa termina a T_g per $\varepsilon = 0$. La regione “vicino all’equilibrio” può essere definita convenzionalmente da $X_\infty > 0.99$, ed è quella in cui il sistema di fatto non risente dello *shear*.

Andando al disotto della curva critica il sistema va fuori equilibrio sulle scale di tempo sperimentali e comincia una dinamica di invecchiamento aumentando il suo τ_α fino a renderlo di nuovo confrontabile con $1/\gamma$. Una precisazione riguarda il fatto che a priori non è detto che il τ_α a cui lo *shear* inizia ad avere effetto sia necessariamente uguale, o anche solo proporzionale, a $1/\gamma$. Qualche indicazione in questa direzione è stata ottenuta numericamente e sarà discussa successivamente. Osserviamo che in questo quadro l’effetto macroscopico di *shear thinning* è dovuto al fatto che per $\gamma < \gamma_c$ il sistema si trova nella regione di “quasi

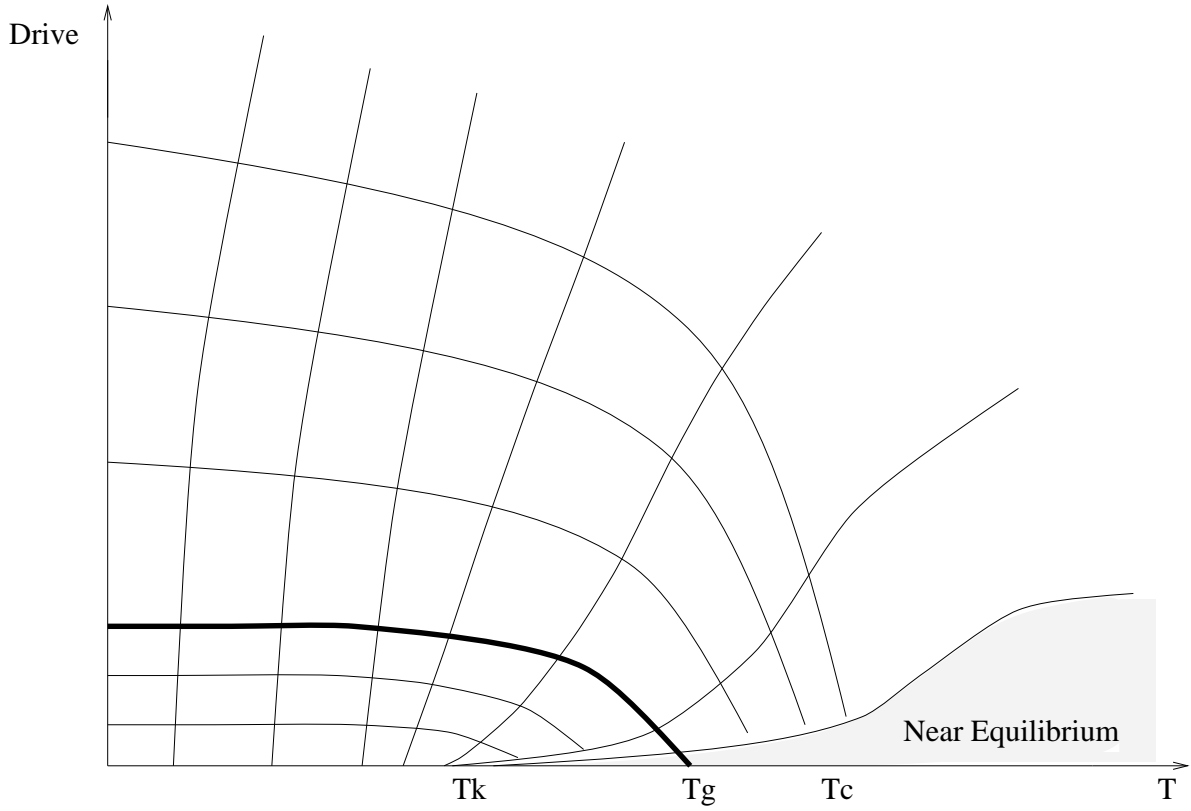


Figura 1.12: Il “diagramma di fase” schematico per un sistema realistico (da [34]).

equilibrio” per cui la viscosità ($\sim \tau_\alpha$) non dipende da γ ; per $\gamma > \gamma_c$ (a T costante) la viscosità decresce, come già detto. Le previsioni principali ottenute in [34] sono state verificate numericamente in due lavori successivi degli stessi autori [33, 35]. Nel secondo, molto recente, si trova anche che accoppiando al sistema delle particelle di massa molto maggiore di quella delle particelle del sistema, l’energia cinetica media risulta essere pari a $\frac{1}{2}T_{eff}$. Questo tipo di “equipartizione generalizzata” sarà discusso nel prossimo capitolo.

1.7.6 Strutture inerenti

L’interpretazione di questo tipo di fenomenologia può essere tentata anche a partire dallo studio della superficie di energia potenziale. In questo contesto si può pensare che a temperatura sufficientemente bassa, quando i due sistemi (strutture inerenti e gradi vibrazionali) sono accoppiati su una scala di tempo molto lunga, il sistema si possa descrivere come in figura 1.13: il termostato a temperatura T è accoppiato alla parte vibrazionale, mentre lo *shear* cede calore ai gradi di libertà relativi alla dinamica delle strutture inerenti. Questo calore fluisce verso il termostato su una scala di tempo che dovrebbe essere dell’ordine del tempo

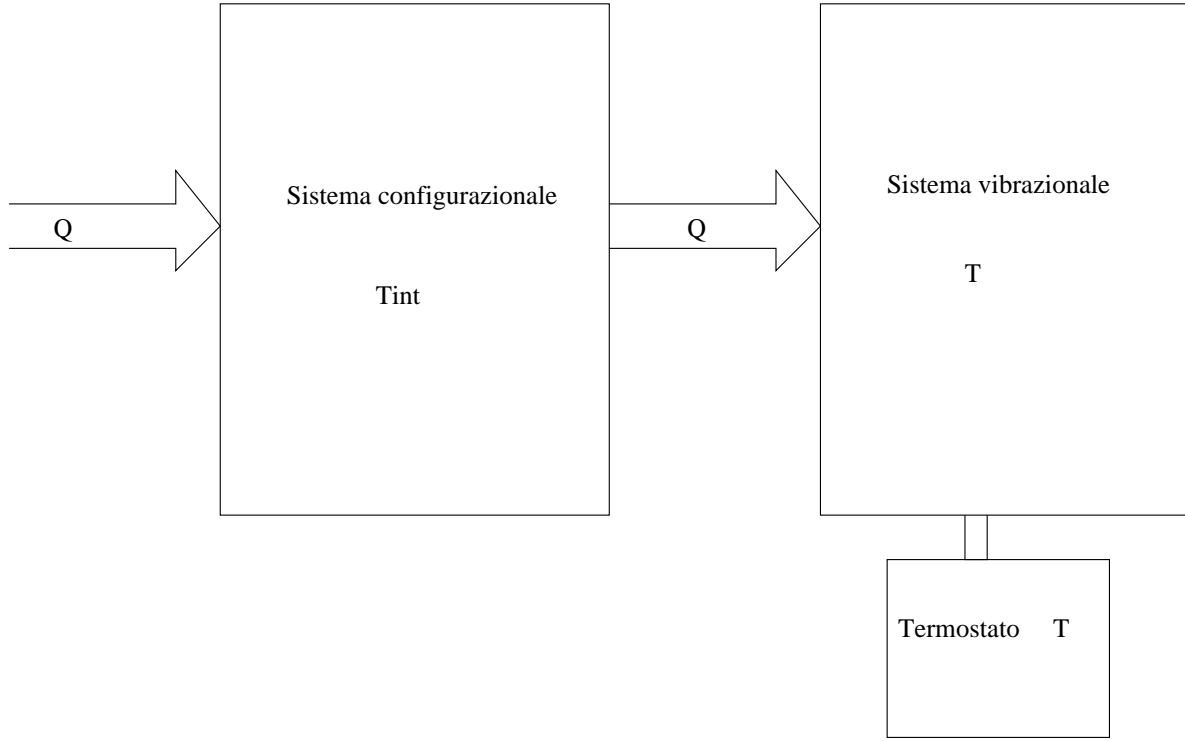


Figura 1.13: Una descrizione schematica del sistema per temperature sufficientemente basse: lo *shear* manda calore nei gradi di libertà configurazionali. Questo calore fluisce su una scala di tempo τ_α verso i gradi vibrazionali e viene poi smaltito attraverso il termostato. E' chiaro che in una situazione del genere si avrà uno stato stazionario con $T_{int} > T$.

di rilassamento strutturale: se infatti lo *shear* venisse spento, il sistema configurazionale impiegherebbe un tempo dell'ordine di τ_α a modificare il suo stato termodinamico iniziando a equilibrare con il sistema vibrazionale. In una situazione di questo tipo il sistema configurazionale si troverebbe ovviamente a un livello di energia delle strutture inerenti $e(\gamma, T)$ maggiore di quello di equilibrio. Si può ancora introdurre una energia libera generalizzata a partire dalla (1.87):

$$\mathcal{F}(\gamma, T) = F(T, e(\gamma, T)) . \quad (1.143)$$

E' chiaro che questo procedimento è analogo a quello precedente; per cui si può ancora utilizzare la temperatura interna come parametro indipendente e sarà ancora valida la (1.93). Questo lascerebbe pensare che la misura introdotta per riprodurre l'energia libera \mathcal{F} possa descrivere uno stato stazionario fuori equilibrio indotto dallo *shear*, almeno in alcune regioni opportune nel piano (T, γ) . Anche questa però è al momento solamente una ipotesi di lavoro, e andrebbe confrontata con i risultati disponibili in letteratura che sembrano indicare la presenza di una struttura complicata per la misura, che ad esempio dovrebbe essere con-

centrata su un attrattore di dimensione inferiore a quella dello spazio delle fasi. Osserviamo in conclusione che in questo caso l'ipotesi di equilibrio locale non è valida dal momento che neanche localmente sono valide le relazioni termodinamiche usuali. Vedremo nel paragrafo 2.4 una possibile interessante conseguenza di questo fatto.

Capitolo 2

Metodi alternativi a FDT per la misurazione delle temperature interne

Da quanto detto nel capitolo precedente sembra abbastanza naturale cercare un metodo affidabile per la misurazione delle temperature interne sia numericamente sia sperimentalmente. Infatti la misura numerica diretta del fattore di violazione di FDT richiede molto tempo di calcolo, mentre la misura sperimentale richiede complicati esperimenti per la misurazione della funzione di risposta. In questo capitolo studiamo alcuni metodi che permetterebbero una misura sperimentale più semplice e affidabile del fattore di violazione; la verifica del corretto funzionamento di uno di questi è l'oggetto delle simulazioni numeriche svolte in questa tesi. In conclusione mostriamo come anche dal teorema di fluttuazione si possa estrarre una temperatura, e tentiamo un'interpretazione di questa temperatura in presenza di violazione di FDT associata a una dinamica lenta.

2.1 Misurazione della temperatura tramite un oscillatore armonico

Come è ben noto dalla meccanica statistica, un oscillatore armonico all'equilibrio ha una energia totale media uguale alla temperatura. In [44] e [45] è stato calcolato esplicitamente il tempo di equilibratura dell'oscillatore e il calcolo è stato poi generalizzato al caso in cui il sistema è fuori dall'equilibrio, mostrando che l'oscillatore legge una temperatura legata alla temperatura interna del sistema. In [44] viene considerato come modello di termometro un oscillatore armonico di hamiltoniana $\frac{1}{2}(p^2 + \omega_0^2 x^2)$ accoppiato con il sistema di hamiltoniana $H\{s\}$ attraverso un termine di interazione $H_{int} = -axO(s)$ dove $O(s)$ è una qualche osservabile del sistema, che supponiamo a media nulla. Se a è sufficientemente piccolo è possibile trattare il sistema attraverso la teoria della risposta lineare e si avrà

$$\langle O \rangle_a = a \int_{-\infty}^{\infty} dt' R_{OO}(t - t') x(t') . \quad (2.1)$$

Allora sarà possibile riscrivere

$$O^a(t) = O_f^a(t) + a \int_{-\infty}^{\infty} dt' R_{OO}(t-t')x(t') , \quad (2.2)$$

dove $O_f^a(t)$ è la parte di $O^a(t)$ dovuta alle fluttuazioni, ovvero a media nulla, e il secondo termine è la variazione del valor medio di O dovuta all'accoppiamento con l'oscillatore. L'equazione del moto per l'oscillatore è data da

$$\ddot{x}(t) = -\omega_0^2 x + a O^a(t) , \quad (2.3)$$

e sostituendo la (2.2)

$$\ddot{x}(t) = -\omega_0^2 x + a O_f^a(t) + a^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt' R_{OO}(t-t')x(t') . \quad (2.4)$$

Questa equazione descrive il moto dell'oscillatore accoppiato al sistema e può essere risolta calcolandone la funzione di Green.

2.1.1 La funzione di Green

L'equazione per la funzione di Green è

$$\left(\frac{d^2}{dt^2} + \omega_0^2 \right) G(t-t') - a^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt'' R_{OO}(t-t'')G(t''-t') = \delta(t-t') , \quad (2.5)$$

con la condizione al contorno $G(t) = 0$ per $t < 0$ (in questo modo G è una funzione ritardata e verifica il principio di causalità). Inoltre, siccome $G(t)$ è discontinua in $t = 0$ possiamo definire $G(0) = 0$. Allora la soluzione generale dell'equazione (2.4) con dato iniziale in t_0 è data da

$$x(t) = c_1(t_0)x_1(t) + c_2(t_0)x_2(t) + a \int_{t_0}^t dt' G(t-t')O_f^a(t') , \quad (2.6)$$

dove $x_1(t)$ e $x_2(t)$ sono le soluzioni dell'equazione omogenea. Il dato iniziale andrà assegnato su c_1 e c_2 tenendo conto che il terzo termine della (2.6) è nullo per $t = t_0$ e dà contributo nullo anche alla derivata in $t = t_0$ (come si vede facilmente utilizzando la condizione $G(0) = 0$). L'equazione (2.5) si risolve nello spazio di Fourier:

$$(-\omega^2 + \omega_0^2)G(\omega) - a^2 R(\omega)G(\omega) = 1 , \quad (2.7)$$

$$G(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} G(\omega) , \quad (2.8)$$

e quindi

$$G(\omega) = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - a^2 R(\omega)} . \quad (2.9)$$

La condizione al contorno viene soddisfatta imponendo che l'integrale in (2.8) sia calcolato su un cammino che aggira i poli di $G(\omega)$ dall'alto. Bisogna quindi discutere la posizione dei poli nel piano ω . Come è noto i poli di $G(\omega)$ definiscono anche i modi normali dell'oscillatore, ovvero le soluzioni dell'equazione omogenea. L'equazione che li definisce è

$$\omega_0^2 - \omega^2 - a^2 R(\omega) = 0 , \quad (2.10)$$

e può essere risolta, se a^2 è piccolo, sviluppando $R(\omega)$ intorno alle soluzioni $\pm\omega_0$ del caso $a = 0$. Allora abbiamo

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2} a^2 \frac{R(\omega_0)}{\omega_0^2} \right) , \\ \omega_2 &= -\omega_0 \left(1 - \frac{1}{2} a^2 \frac{R(-\omega_0)}{\omega_0^2} \right) . \end{aligned} \quad (2.11)$$

Siccome $R(t)$ è una funzione reale, si avrà $R'(\omega) = R'(-\omega)$ e $R''(\omega) = -R''(-\omega)$ per cui i poli possono essere riscritti come

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \omega'_0 - i\omega''_0 , \\ \omega_2 &= -\omega'_0 - i\omega''_0 , \end{aligned} \quad (2.12)$$

con

$$\begin{aligned} \omega'_0 &= \omega_0 - \frac{1}{2} a^2 \frac{R'(\omega_0)}{\omega_0} , \\ \omega''_0 &= \frac{1}{2} a^2 \frac{R''(\omega_0)}{\omega_0} . \end{aligned} \quad (2.13)$$

Quindi entrambi i poli si trovano nel semipiano inferiore. Il cammino di integrazione per la (2.8) può essere quindi ad esempio l'asse reale. Il fatto che per effetto del termine proporzionale a R'' i poli acquistino una parte immaginaria negativa chiarisce il ruolo “dissipativo” di questo termine. A questo punto è possibile calcolare esattamente $G(t)$ con il metodo dei residui e si ottiene

$$G(t) = \theta(t) \frac{e^{-\omega''_0 t}}{\omega'_0} \text{sen}(\omega'_0 t) . \quad (2.14)$$

Si vede quindi che $G(t)$ decade con un tempo caratteristico

$$\tau_c = \frac{1}{\omega''_0} = \frac{2\omega_0}{a^2 R''(\omega_0)} . \quad (2.15)$$

2.1.2 La soluzione completa

Le soluzioni dell'equazione omogenea saranno invece

$$x_1(t) = e^{-\omega''_0 t} \cos(\omega'_0 t) , \quad x_2(t) = e^{-\omega''_0 t} \text{sen}(\omega'_0 t) , \quad (2.16)$$

e quindi la soluzione completa è data da

$$x(t) = X \cos(\omega'_0 t + \psi) e^{-\frac{t}{\tau_c}} + a \int_0^t dt' G(t-t') O_f^a(t') , \quad (2.17)$$

dove X e ψ sono funzioni di x_0 e \dot{x}_0 . Si può quindi calcolare

$$\begin{aligned} x^2(t) = & X^2 \cos^2(\omega'_0 t + \psi) e^{-\frac{2t}{\tau_c}} + 2aX \cos(\omega'_0 t + \psi) e^{-\frac{t}{\tau_c}} \int_0^t dt' G(t-t') O_f^a(t') \\ & + a^2 \int_0^t dt' \int_0^t dt'' G(t-t') G(t-t'') O_f(t') O_f(t'') , \end{aligned} \quad (2.18)$$

dove nell'ultimo termine si possono trascurare termini di ordine superiore sostituendo O_f^a con O_f . Ora si può prendere la media rispetto alla distribuzione perturbata e si ottiene

$$\langle x^2(t) \rangle_a = X^2 \cos^2(\omega'_0 t + \psi) e^{-\frac{2t}{\tau_c}} + a^2 \int_0^t dt' \int_0^t dt'' G(t-t') G(t-t'') C(t'-t'') , \quad (2.19)$$

visto che il secondo termine della (2.18) ha media nulla per definizione sulla distribuzione perturbata e nel terzo termine $C(t-t') = \langle O_f(t) O_f(t') \rangle_0$ trascurando ulteriori termini di ordine superiore ad a^2 .

2.1.3 Il limite a tempi lunghi

Nel limite $t \gg \tau_c$ il primo termine della (2.19) si annulla. Nel secondo termine invece gli integrali possono essere estesi da $-\infty$ a $+\infty$ perché G , come si vede dalla (2.14), decade esponenzialmente per $t' < 0$. In questo limite quindi il secondo termine può essere riscritto come

$$\begin{aligned} \langle x^2(t) \rangle & \sim_{t \rightarrow \infty} a^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} dt'' G(t-t') G(t-t'') \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} C(\omega) e^{-i\omega(t'-t'')} \\ & = a^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} C(\omega) \int_{-\infty}^{\infty} dt' G(t-t') e^{-i\omega t'} \int_{-\infty}^{\infty} dt'' G(t-t'') e^{i\omega t''} \\ & = a^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} C(\omega) G(\omega) e^{-i\omega t} G(-\omega) e^{i\omega t} \\ & = a^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} C(\omega) G(\omega) G(-\omega) . \end{aligned} \quad (2.20)$$

Sostituiamo l'espressione (2.9) e otteniamo

$$\begin{aligned} \langle x_\infty^2 \rangle & = a^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{C(\omega)}{(\omega^2 - \omega_0^2 + a^2 R(\omega))(\omega^2 - \omega_0^2 + a^2 R(-\omega))} \\ & = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{a^2 C(\omega)}{a^2 (R(-\omega) - R(\omega))} \left(\frac{1}{\omega^2 - \omega_0^2 + a^2 R(\omega)} - \frac{1}{\omega^2 - \omega_0^2 + a^2 R(-\omega)} \right) \\ & = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega C(\omega)}{4\pi i R''(\omega)} \left(\frac{1}{\omega^2 - \omega_0^2 + a^2 R(\omega)} - \frac{1}{\omega^2 - \omega_0^2 + a^2 R(-\omega)} \right) . \end{aligned} \quad (2.21)$$

Il termine all'ordine più basso in a^2 può essere calcolato ponendo $a \rightarrow 0$ nella formula appena trovata; allora i poli del primo termine avranno una piccola parte immaginaria negativa, mentre quelli del secondo l'avranno positiva, visto che provengono da $G(-\omega)$. Utilizzando la nota relazione

$$\frac{1}{w - w_0 \pm 0^+} = P \frac{1}{w - w_0} \mp i\pi\delta(w - w_0) \quad (2.22)$$

si ottiene, ricordando che R'' è dispari,

$$\begin{aligned} \langle x_\infty^2 \rangle &= - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega C(\omega)}{4\pi i R''(\omega)} \left(\frac{1}{(\omega - \omega_0 + i0^+)(\omega + \omega_0 + i0^+)} - \frac{1}{(\omega - \omega_0 - i0^+)(\omega + \omega_0 - i0^+)} \right) \\ &= - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega C(\omega)}{4\pi i R''(\omega)} \frac{1}{2\omega_0} (2i\pi\delta(\omega + \omega_0) - 2i\pi\delta(\omega - \omega_0)) \\ &= \frac{1}{2\omega_0} \left(\frac{C(\omega_0)}{R''(\omega_0)} - \frac{C(-\omega_0)}{R''(-\omega_0)} \right) \\ &= \frac{C(\omega_0)}{2\omega_0 R''(\omega_0)} . \end{aligned} \quad (2.23)$$

2.1.4 Discussione del risultato

Il risultato è che, dopo un tempo $t \gg \tau_c$ definito dalla (2.15), $\langle x^2(t) \rangle$ raggiunge il valore limite

$$\omega_0^2 \langle x_\infty^2 \rangle = \frac{\omega_0 C(\omega_0)}{2R''(\omega_0)} . \quad (2.24)$$

Il calcolo precedente può essere ripetuto per \dot{x} a partire dalla (2.17) tenendo conto che il primo termine dà un contributo esponenzialmente piccolo a tempi lunghi e il secondo termine è dato da

$$a \int_0^t dt' \dot{G}(t - t') O_f^a(t') , \quad (2.25)$$

e nuovamente è stata usata la condizione $G(0) = 0$. Quindi il contributo importante in $\langle \dot{x}^2(t) \rangle$ è

$$a^2 \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \dot{G}(t - t') \dot{G}(t - t'') C(t' - t'') . \quad (2.26)$$

A partire da questo tutti i passaggi del paragrafo precedente possono essere ripetuti sostituendo G con \dot{G} ovvero $G(\omega)$ con $-i\omega G(\omega)$. Si ottiene un contributo ω^2 aggiuntivo e il risultato è

$$\langle \dot{x}_\infty^2 \rangle = \frac{\omega_0 C(\omega_0)}{2R''(\omega_0)} . \quad (2.27)$$

Si trova quindi

$$\langle E_\infty \rangle = \frac{1}{2} (\langle \dot{x}_\infty^2 \rangle + \omega_0^2 \langle x_\infty^2 \rangle) = \frac{\omega_0 C(\omega_0)}{2R''(\omega_0)} = T_{eff}(\omega_0) , \quad (2.28)$$

che è pari a T per il teorema di fluttuazione-dissipazione se il sistema è all'equilibrio. In tutta questa derivazione però non abbiamo mai fatto uso della forma esplicita della distribuzione di "equilibrio", ma solo dell'invarianza per traslazioni temporali, per cui le funzioni di correlazione e risposta dipendono solo dalla differenza dei tempi. Pertanto questa dimostrazione si applica anche al caso di uno stato stazionario fuori equilibrio, per esempio indotto da una forza termodinamica (gradienti di temperatura o di velocità). Vedremo nel paragrafo successivo come generalizzare il calcolo a un sistema in cui le funzioni di correlazione e risposta dipendono da entrambi i tempi.

2.1.5 Un calcolo esatto

Nel caso in cui $C(t) = C_0 \exp(-\alpha|t|)$ è possibile calcolare esattamente l'integrale in (2.19). Supponendo $X = 0$ e sostituendo l'espressione (2.14) per la funzione di Green con $\alpha_c = 1/\tau_c$ si ha, approssimando ω'_0 con ω_0 :

$$\begin{aligned} E(t) &= \omega_0 \langle x^2(t) \rangle \\ &= a^2 C_0 \int_0^t dt' \int_0^t dt'' e^{-\alpha_c(t-t')} e^{-\alpha_c(t-t'')} \sin(\omega_0(t-t')) \sin(\omega_0(t-t'')) e^{-\alpha|t'-t''|} . \end{aligned} \quad (2.29)$$

Utilizzando le formule di prostaferesi $\sin \theta \sin \varphi = \frac{1}{2}(\cos(\theta - \varphi) - \cos(\theta + \varphi))$ e introducendo le variabili $\xi = t' - t''$, $\eta = (t' + t'')/2$ si ottiene

$$E(t) = \frac{a^2 C_0}{2} e^{-2\alpha_c t} \left[\int_{-t}^t d\xi \int_0^t d\eta e^{2\alpha_c \eta} e^{-\alpha \xi} [\cos(\omega_0 \xi) - \cos(2\omega_0(t - \eta))] \right] , \quad (2.30)$$

da cui, osservando che l'integrando è pari in ξ e cambiando ancora variabile con $\eta' = t - \eta$, si ottiene il risultato

$$E(t) = \frac{a^2 C_0 \alpha}{2\alpha_c(\alpha^2 + \omega_0^2)} (1 - e^{-2\alpha_c t}) (1 - e^{-\alpha t} \cos(\omega_0 t) + \frac{\omega_0}{\alpha} e^{-\alpha t} \sin(\omega_0 t)) + o(a^2) . \quad (2.31)$$

All'equilibrio, sfruttando la relazione di fluttuazione-dissipazione (1.26), si ottiene dall'espressione (2.15) per τ_c

$$\alpha_c = \frac{1}{\tau_c} = \frac{a^2 C(\omega_0)}{4T} = \frac{a^2 C_0 \alpha}{2T(\omega_0^2 + \alpha^2)} , \quad (2.32)$$

e quindi

$$E(t) = T(1 - e^{-2\alpha_c t}) (1 - e^{-\alpha t} \cos(\omega_0 t) + \frac{\omega_0}{\alpha} e^{-\alpha t} \sin(\omega_0 t)) + o(a^2) . \quad (2.33)$$

Si può anche verificare che nel limite $t \rightarrow \infty$ i contributi di ordine a^2 tendono a zero e quindi

$$E(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} T + o(a^4) . \quad (2.34)$$

Questi risultati torneranno utili nell'analisi dei dati sperimentali.

2.2 Il caso non stazionario

Per generalizzare il calcolo al caso fuori equilibrio conviene modificare leggermente la notazione. La principale differenza è che la funzione di risposta del sistema non dipende più dalla differenza dei due tempi e la formula (2.2) diventa

$$O^a(t) = O_f^a(t) + a \int_{-\infty}^{\infty} dt' R(t, t') x(t') . \quad (2.35)$$

E' importante notare che t è il tempo a cui viene fatta l'osservazione. L'altro tempo t' riguarda la storia precedente, e corrisponde, nella notazione usuale, al tempo t_w . Indichiamo con τ la differenza $t - t'$; supponiamo che nel sistema siano presenti una dinamica lenta "parametrizzata" da t' e una veloce; definiamo quindi:

$$R_{t'}(\tau) = R(t' + \tau, t') . \quad (2.36)$$

Il pedice t' tiene conto della dinamica lenta del sistema, che non è invariante per traslazioni temporali; se il sistema è stazionario la dipendenza da t' scompare. Possiamo inoltre generalizzare la trasformata di Fourier ponendo

$$R_{t'}(\omega) e^{i\omega t'} = \int_{-\infty}^{\infty} dt R(t, t') e^{i\omega t} , \quad (2.37)$$

o equivalentemente

$$\begin{aligned} R_{t'}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau R_{t'}(\tau) e^{i\omega \tau} , \\ R_{t'}(\tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} R_{t'}(\omega) e^{-i\omega \tau} . \end{aligned} \quad (2.38)$$

Queste definizioni si riducono ovviamente a quelle usuali se $R_{t'}(\tau)$ non dipende da t' . L'equazione che generalizza la (2.4) è quindi

$$\ddot{x}(t) + \omega_0^2 x(t) - a^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt' R(t, t') x(t') = a O_f^a(t) . \quad (2.39)$$

Analogamente al caso precedente si cerca una soluzione particolare per $t > t_0$ nella forma

$$x(t) = a \int_{t_0}^{\infty} dt'' G(t, t'') O_f^a(t'') , \quad (2.40)$$

usando per G le stesse notazioni definite per R e imponendo le condizioni al contorno $G(t, t') = 0$ per $t < t'$ e $G_{t'}(0) = 0 \forall t'$; osserviamo che $G_{t'}(\tau)$ sarà discontinua in $\tau = 0$ per ogni t' . E' facile verificare che se si sostituisce la forma (2.40) nell'equazione (2.39) si ottiene la seguente equazione per la funzione di Green:

$$\frac{d^2}{dt^2} G_{t''}(t - t'') + \omega_0^2 G_{t''}(t - t'') - a^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt' R(t, t') G_{t''}(t' - t'') = \delta(t - t'') . \quad (2.41)$$

La funzione di Green $G_{t'}(\tau)$ dipenderà molto lentamente da t' e più velocemente da τ : esponenzialmente, per confronto con il caso di equilibrio, ma questa ipotesi dovrà essere verificata a posteriori. La prima affermazione è vera se il decadimento esponenziale di G avviene su un tempo τ_c molto piccolo rispetto al tempo caratteristico della dinamica lenta del sistema, che indichiamo come al solito con τ_α . Anche questa ipotesi dovrà essere verificata a posteriori. Proviamo ora a sostituire nella (2.41) l'espressione (2.38) per G :

$$G_{t''}(t - t'') = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{t''}(\omega) e^{-i\omega(t-t'')} . \quad (2.42)$$

I primi due termini danno semplicemente

$$\left(\frac{d^2}{dt^2} + \omega_0^2 \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{t''}(\omega) e^{-i\omega(t-t'')} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} (\omega_0^2 - \omega^2) G_{t''}(\omega) e^{-i\omega(t-t'')} . \quad (2.43)$$

Se provassimo invece a sostituire banalmente la (2.42) nel terzo termine della (2.41) ci troveremmo nei guai, perché non potremmo poi utilizzare l'integrale in t' per far comparire la trasformata di Fourier della funzione di risposta; sostituiamo invece $R(t, t')$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt' R_{t'}(t - t') G_{t''}(t' - t'') = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} R_{t'}(\omega) e^{-i\omega(t-t')} G_{t''}(t' - t'') . \quad (2.44)$$

Sembra che di nuovo non si possa usare l'integrale in t' per fattorizzare la convoluzione perché $R_{t'}(\omega)$ dipende esplicitamente da t' . Però noi abbiamo supposto che la funzione di Green decada esponenzialmente in $t' - t''$, con un $\tau_c \ll \tau_\alpha$. Allora all'integrale in t' contribuiscono solo i valori molto vicini a t'' rispetto a τ_α : possiamo quindi sostituire t' con t'' al pedice di R , che esprime la dipendenza di R dalla dinamica lenta, ed è sensibile a variazioni su scala τ_α . Otteniamo, usando la (2.38):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} R_{t''}(\omega) e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i\omega t'} G_{t''}(t' - t'') = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega(t-t'')} R_{t''}(\omega) G_{t''}(\omega) . \quad (2.45)$$

Rimettendo insieme tutti i termini otteniamo

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} (\omega_0^2 - \omega^2) G_{t''}(\omega) e^{-i\omega(t-t'')} - a^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} R_{t''}(\omega) G_{t''}(\omega) e^{-i\omega(t-t'')} = \delta(t - t'') . \quad (2.46)$$

Ora si può proiettare l'equazione sulle onde piane utilizzando t ; non si può utilizzare t'' perché G e R vi dipendono esplicitamente. Recuperando la notazione t' per il tempo associato alla dinamica lenta, si ottiene

$$(\omega_0^2 - \omega^2) G_{t'}(\omega) - a^2 R_{t'}(\omega) G_{t'}(\omega) = 1 , \quad (2.47)$$

ovvero

$$G_{t'}(\omega) = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - a^2 R_{t'}(\omega)} . \quad (2.48)$$

E' stato fondamentale supporre che $\tau_c \ll \tau_\alpha$ per ottenere questa espressione; d'altronde τ_c è il tempo di equilibratura dell'oscillatore. Non sorprende in effetti che perché la misurazione della temperatura effettiva, che varia su scala τ_α , sia una operazione ben definita, il tempo di misura $\sim \tau_c$ debba essere molto minore di τ_α . Dalle espressioni (2.48) e (2.38) vediamo che in questa approssimazione per l'oscillatore t' diventa semplicemente un parametro che caratterizza la dinamica lenta del sistema. A questo punto si può ripetere per t' fissato la discussione sulla posizione e sul significato dei poli della funzione di Green, ottenendo gli stessi risultati del caso invariante per traslazioni temporali. Si verifica quindi che la funzione di Green $G_\nu(\tau)$ decade esponenzialmente in τ con un tempo caratteristico

$$\tau_c(t') = \frac{2\omega_0}{a^2 R''_\nu(\omega_0)} , \quad (2.49)$$

che è la naturale generalizzazione del caso precedente. Perché tutta la nostra discussione abbia senso bisognerà verificare che questo tempo sia effettivamente molto minore di τ_α . Osserviamo che la condizione $\tau_c \ll \tau_\alpha$ consente anche una definizione appropriata delle soluzioni globali dell'equazione omogenea, che consentono, tra l'altro, di assegnare il dato iniziale in t_0 . Infatti i poli della funzione di Green, come la funzione di Green stessa, ora dipendono da t' . Per cui essi non possono essere individuati come frequenze complesse a cui corrispondono soluzioni esponenziali globali come si è fatto nel caso di equilibrio. Questa ambiguità può essere superata se si tiene conto del fatto che le soluzioni che si otterrebbero "localmente" intorno a un certo t' decadono anch'esse esponenzialmente su una scala $\tau_c(t')$ (vedi il caso di equilibrio). Se la nostra descrizione ha senso quindi le soluzioni omogenee "locali" decadranno molto prima che avvenga qualunque cambiamento nella dinamica lenta. Per cui i poli della funzione di Green, che si muovono sulla scala τ_α , rimarranno circa fermi per il tempo necessario a far decadere le soluzioni dell'omogenea; queste ultime sono quindi ben definite e possono essere utilizzate intorno a $t' = t_0$ per assegnare il dato iniziale.

2.2.1 Discussione del risultato

A questo punto si possono ripetere tutti i ragionamenti del paragrafo 4. Se l'oscillatore viene acceso al tempo t' si avrà una parte della soluzione dipendente dal dato iniziale e una parte dipendente dalla funzione di Green, come nella (2.19). Su una scala di tempo pari a $\tau_c(t')$ la prima parte tende a 0 mentre la seconda parte tende a

$$\omega_0^2 \langle x^2(t') \rangle = \frac{\omega_0 C_{t'}(\omega_0)}{2R''_\nu(\omega_0)} = T_{eff}(t', \omega_0) , \quad t' + \tau_c(t') \sim t' , \quad (2.50)$$

e si ottiene così il risultato voluto. Ribadiamo ancora che la condizione $\tau_c(t') \ll \tau_\alpha$ serve proprio a garantire che il termometro possa termalizzare prima che la $T_{eff}(t', \omega_0)$ possa cambiare, e deve quindi essere verificata molto attentamente.

2.3 Definizione generale di termometro fuori dall'equilibrio

Una derivazione alternativa, che corrisponde a una differente procedura sperimentale, è data in [45]. Si immagina qui, invece di accoppiare un oscillatore al sistema e osservarne l'equilibratura, di far scambiare calore al sistema con un altro sistema termostato a una certa temperatura. Si varia quindi questa temperatura finché tra i due sistemi non fluisce calore. Questa derivazione ("statica") è più generale di quella appena discussa ("dinamica"), perché si applica a un termometro qualsiasi la cui costante di tempo è fissata dalla funzione di risposta. Tuttavia da questa derivazione non è possibile ottenere una espressione per il tempo di equilibratura. Consideriamo il sistema di hamiltoniana H_1 e un "termometro" di hamiltoniana H_2 accoppiati attraverso un termine di interazione $H_{int} = -aO_1(s_1)O_2(s_2)$ che viene acceso a $t = 0$. Supponiamo che i valori medi di O_1 e O_2 per $a = 0$ siano nulli. Il sistema è accoppiato a un bagno termico alla temperatura T_1 ma può non essere all'equilibrio; il termometro è accoppiato a un bagno termico a temperatura T_2 , ed è supposto all'equilibrio per cui verifica FDT. Dopo un certo tempo tra i due sistemi si stabilisce uno stato stazionario; si definisce la temperatura letta dal termometro come il valore di T_2 per cui il flusso di calore tra i due sistemi è nullo. Poiché si suppone di stare in uno stato stazionario, le funzioni di correlazione e risposta dipendono solo dalla differenza dei tempi e si avrà

$$\begin{aligned} R_1(\tau) &= -\frac{1}{T_{eff}(\tau)} \frac{d}{d\tau} C_1(\tau) , \\ R_2(\tau) &= -\beta_2 \dot{C}(\tau) , \end{aligned} \quad (2.51)$$

dove le C_i sono le funzioni di autocorrelazione delle variabili O_i per $a = 0$ e le R_i sono le funzioni di risposta corrispondenti; per il sistema 1 si utilizza la relazione di fluttuazione-dissipazione generalizzata (1.39). Vogliamo calcolare l'energia che fluisce per unità di tempo dal sistema 1 al sistema 2. Indichiamo con $\langle \cdot \rangle_{i,0}$ la media sulla distribuzione del sistema i per $a = 0$ e con $\langle \cdot \rangle_{12,a}$ la media sulla distribuzione dei due sistemi accoppiati. Al primo ordine in a possiamo scrivere, utilizzando la formula di Kubo (1.16), che vale per il sistema 2 che è supposto all'equilibrio,

$$\begin{aligned} \delta \langle H_2 \rangle_{2,a} &= a \int_0^t dt' R_{H_2 O_2}(t-t') O_1(t') \\ &= a \int_0^t dt' \frac{1}{i\hbar} \langle [H_2(t), O_2(t')] \rangle_{2,0} O_1(t') \\ &= -a \int_0^t dt' \langle \dot{O}_2(t') O_1(t') \rangle_{2,0} . \end{aligned} \quad (2.52)$$

Nell'ultimo passaggio si è utilizzata la formula di evoluzione per gli operatori in rappresentazione di Heisenberg (lo stesso si sarebbe potuto fare utilizzando l'operatore di Liouville in meccanica classica) e O_1 è stata portata dentro la media perché per $a = 0$ la media sul sistema 2 non dipende (ovviamente) dal sistema 1. Dovremmo ora mediare sulla distribuzione

del sistema 1. Se però ci limitiamo all'ordine a e mediamo sulla distribuzione imperturbata del sistema 1 il secondo membro si annulla perché il valor medio di O_1 è nullo per $a = 0$. Ci si aspetta in effetti che l'energia trasferita tra i due sistemi sia di ordine a^2 . Possiamo allora rimpiazzare la media imperturbata sul sistema 2 con la media sui due sistemi accoppiati e otteniamo

$$\delta < H_2 >_{12,a} = -a \int_0^t dt' < \dot{O}_2(t') O_1(t') >_{12,a} . \quad (2.53)$$

Si ottiene quindi, ricordando che dall'invarianza per traslazioni temporali segue l'uguaglianza $< \dot{O}_2(t) O_1(t') > = - < \dot{O}_1(t') O_2(t) >$,

$$\frac{dE_2}{dt} = a < \dot{O}_1(t) O_2(t) >_{12,a} . \quad (2.54)$$

Possiamo ora sviluppare le espressioni perturbate O_i^a analogamente a quanto si è fatto nella (2.1) e otteniamo

$$\begin{aligned} O_1^a(t) &= O_{1f}^a(t) + a \int_0^t dt' R_1(t-t') O_2^0(t') , \\ O_2^a(t) &= O_{2f}^a(t) + a \int_0^t dt' R_2(t-t') O_{1f}^0(t') , \end{aligned} \quad (2.55)$$

per cui all'ordine a , supponendo che $< O_{1f}^a O_{2f}^a >$ sia di ordine a^2 (come si può argomentare sviluppando in serie rispetto ad a e ricordando che le medie dei termini di ordine 0 sono nulle)

$$\begin{aligned} C_{12}(t-t') &= < O_1^a(t) O_2^a(t') >_{12,a} \\ &= a \int_0^t dt'' R_1(t-t'') C_2(t''-t') + a \int_0^t dt'' R_2(t'-t'') C_1(t''-t) , \end{aligned} \quad (2.56)$$

e, con qualche cambio di variabile, sfruttando il fatto che $C_1(\tau)$ è pari (vero anche fuori equilibrio [55]), e che $R_1(0) = R_2(0) = 0$,

$$\frac{dE_2}{dt} = a \dot{C}_{12}(0) = a^2 \int_0^\infty ds [R_2(s) \dot{C}_1(s) - R_1(s) \dot{C}_2(s)] . \quad (2.57)$$

Uguagliando a zero l'espressione ottenuta, usando le relazioni (2.51), e introducendo la variabile di integrazione $q = C_1(\tau)$ si trova (supponendo le funzioni di autocorrelazione normalizzate a 1)

$$0 = a^2 \int_0^1 dq R_2(q) \left[\frac{T_2}{T_{eff}(q)} - 1 \right] , \quad (2.58)$$

ovvero

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\int_0^1 dq R_2(q) [T_{eff}(q)]^{-1}}{\int_0^1 dq R_2(q)} . \quad (2.59)$$

Si verifica immediatamente che se il sistema 1 è all'equilibrio $T_{eff}(q) = T_1$ e quindi $T_2 = T_1$. L'informazione sul tempo caratteristico del termometro è contenuta nella sua funzione di risposta; infatti, se supponiamo per esempio che il fattore di violazione di FDT appartenga alla classe B del paragrafo 1.4.2 si ha

$$T_{eff}(q) = \begin{cases} T_1 & \text{per } q > q_{EA} , \\ T_{int} > T_1 & \text{per } q < q_{EA} . \end{cases} \quad (2.60)$$

Si vede quindi che se τ_2 è la scala di tempo su cui decade $R_2(t)$, gli integrali nella (2.59) sono limitati di fatto dal basso in $q_2 = C_1(\tau_2)$ invece che in 0. Per cui se $q_2 > q_{EA}$ (termometro veloce) si ha $T_2 \sim T_1$ mentre se $q_2 \ll q_{EA}$ la parte di integrale tra 1 e q_{EA} tende a diventare trascurabile e si ha $T_2 \sim T_{int}$. In questo modo si chiarisce il significato di una misurazione di temperatura per un sistema fuori equilibrio: il “termometro” è definito come un sistema termostato che verifica FDT e che può scambiare calore con il sistema; la temperatura misurata è la temperatura del bagno accoppiato al termostato tale che tra i due sistemi non fluisce calore, e risulta dipendere essenzialmente dal tempo caratteristico della funzione di risposta del termometro.

2.3.1 Il caso dell'oscillatore

Verifichiamo la consistenza di questa derivazione con la precedente. Per l'oscillatore si ha $H_2 = \frac{1}{2}(p^2 + \omega_0^2 x^2)$ e $O_2 = x$. La funzione di risposta R_2 viene quindi definita aggiungendo ad H_2 un termine $-h(t)x(t)$ e considerando

$$R_2(t - t') = \frac{\delta x(t)}{\delta h(t')} . \quad (2.61)$$

Le equazioni del moto diventano

$$\ddot{x} = -\omega_0^2 x + h(t) . \quad (2.62)$$

La definizione di R_2 è quindi formalmente identica a quella della funzione di Green per l'oscillatore libero e coincide con la (2.5) per $R_{OO} = 0$, per cui si può utilizzare l'espressione (2.14):

$$R_2(t) = \theta(t) \frac{\sin(\omega_0 t)}{\omega_0} , \quad (2.63)$$

e si ottiene dalla (2.59), riportando l'integrazione nel tempo,

$$\frac{1}{T_{eff}(\omega_0)} = \frac{\int_0^\infty dt \dot{C}(t) \sin(\omega_0 t) [T_{eff}(t)]^{-1}}{\int_0^\infty \dot{C}(t) \sin(\omega_0 t)} , \quad (2.64)$$

dove $C(t)$ è la funzione di correlazione del sistema 1. Lo stesso risultato si ottiene a partire dalla (2.28), usando la definizione:

$$\frac{1}{T_{eff}(\omega_0)} = \frac{2R''(\omega_0)}{\omega_0 C(\omega_0)} = \frac{2 \int_{-\infty}^\infty dt \frac{1}{2i} (R(t) - R(-t)) e^{i\omega_0 t}}{i \int_{-\infty}^\infty dt \dot{C}(t) e^{i\omega_0 t}} , \quad (2.65)$$

da cui, ricordando che $\dot{C}(t)$ è dispari e cambiando t in $-t$ nel secondo termine al numeratore,

$$\frac{1}{T_{eff}(\omega_0)} = -\frac{\int_{-\infty}^{\infty} dt R(t) 2i \sin \omega_0 t}{i \int_{-\infty}^{\infty} dt \dot{C}(t) \sin \omega_0 t} = \frac{2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \theta(t) \dot{C}(t) \sin \omega_0 t [T_{eff}(t)]^{-1}}{\int_{-\infty}^{\infty} dt \dot{C}(t) \sin \omega_0 t} . \quad (2.66)$$

Questa espressione coincide con la (2.64) osservando ancora che l'integrando al denominatore è una funzione pari; le due derivazioni presentate, che corrispondono a due procedure sperimentali differenti, danno, almeno per l'oscillatore, lo stesso risultato. L'espressione (2.64) fornisce una previsione esatta della temperatura che legge l'oscillatore se si conoscono la funzione di correlazione del sistema e il fattore di violazione di FDT definito in (1.38).

2.4 E' possibile misurare la temperatura interna tramite il teorema di fluttuazione?

Potrebbe essere possibile estrarre qualche informazione sulla temperatura effettiva anche dal teorema di fluttuazione discusso nel paragrafo 1.7.4. Come abbiamo visto discutendo lo studio della superficie di energia potenziale (vedi il paragrafo 1.7.6), in un sistema sottoposto a uno *shear* sufficientemente forte compare una temperatura effettiva e non vale più il postulato di equilibrio locale; in questo contesto si potrebbe postulare una relazione generalizzata fra il calore dissipato e la produzione di entropia del tipo

$$\delta Q = T_{int} dS . \quad (2.67)$$

In realtà abbiamo visto che nel formalismo a due temperature devono necessariamente essere separati i contributi provenienti dalla parte vibrazionale e da quella configurazionale, ciascuno associato alla sua temperatura effettiva ($\delta Q = T dS_{vib} + T_{int} d\Sigma$). Tuttavia si potrebbe ad esempio pensare che il contributo dominante sia quello associato alla parte configurazionale (vedi figura 1.13); si avrebbe allora

$$dS_{vib} \sim 0 \Rightarrow dS \sim d\Sigma \Rightarrow \delta Q \sim T_{int} d\Sigma \sim T_{int} dS . \quad (2.68)$$

Allora si trova che la potenza media $\langle W \rangle_\tau$ dissipata nel campione durante un tempo τ è pari a

$$\langle W \rangle_\tau = T_{int} V \langle \sigma \rangle_\tau , \quad (2.69)$$

dove come al solito σ è il tasso di produzione di entropia. Supponiamo a questo punto [43] di guardare le piccole fluttuazioni della potenza dissipata nel campione durante un tempo τ : queste fluttuazioni sono gaussiane per il teorema del limite centrale. Allora si ha

$$\pi_\tau(W) \sim \exp \left(-\frac{(W - \langle W \rangle)^2}{2\sigma_W^2} \right) , \quad (2.70)$$

e quindi

$$\frac{\pi_\tau(W)}{\pi_\tau(-W)} = \exp \left(\frac{2 \langle W \rangle W}{\sigma_W^2} \right) . \quad (2.71)$$

Il teorema di fluttuazione (1.142) fornisce, sostituendo la (2.69),

$$\frac{\pi_\tau(W)}{\pi_\tau(-W)} = \exp\left(\tau \frac{W}{T_{int}}\right) , \quad (2.72)$$

per cui, se se ne assume la validità, si trova

$$T_{int} = \frac{1}{2}\tau \frac{\sigma_W^2}{\langle W \rangle} . \quad (2.73)$$

In linea di principio quindi si potrebbe risalire a T_{int} misurando la potenza media dissipata nel campione e le sue (piccole) fluttuazioni quadratiche medie. Ovviamente la validità del postulato (2.67) è contestabile; e inoltre la temperatura che vi compare potrebbe essere una funzione complicata di T e T_{int} . La relazione (2.73) è stata studiata in [43] su un cristallo liquido sottoposto a una differenza di potenziale. Si trova effettivamente che T_{int} è diversa dalla temperatura ambiente. In [43] si interpreta questo effetto associando la temperatura interna al moto caotico di alcune “quasi particelle” presenti nel sistema: i gradi di libertà caotici non sono in equilibrio con il bagno termico. Il calcolo di T_{int} dalla (2.73) in sistemi sotto *shear* con una dinamica lenta e il suo confronto con le temperature effettive ottenute dalle misurazioni descritte nei paragrafi precedenti (FDT, oscillatore armonico) sarebbe molto interessante per confermare la validità dello scenario dedotto dallo studio della superficie di energia potenziale.

Capitolo 3

Risultati numerici

Questo capitolo contiene la maggior parte dei risultati originali ottenuti durante questo lavoro. Li presentiamo nell'ordine con cui sono stati ottenuti perché il programma è stato modificato più volte tra cicli successivi di misure e quindi l'esposizione dovrebbe risultare più chiara. In particolare sono stati utilizzati sistemi differenti e in condizioni abbastanza diverse (numero di particelle, osservabili utilizzate). Nel seguito cercheremo per quanto possibile di spiegare le motivazioni che hanno portato alla scelta dei sistemi e delle osservabili e di specificare sempre le condizioni in cui si lavora; alla fine di ogni paragrafo verrà presentato un breve sommario dei risultati ottenuti. Il programma utilizzato è un normale programma di dinamica molecolare, realizzato per l'occasione utilizzando il linguaggio c++ *object oriented* [46]; le equazioni di Newton vengono integrate utilizzando l'algoritmo di Verlet [47] adattato alle equazioni *SLLOD* con condizioni periodiche di Lees-Edwards [55]; tutti i risultati sono riportati in “unità interne” (u.i.), in cui si ha $m = 1$, $\varepsilon = 1$ e $\sigma = 1$, dove m è la massa delle particelle e il potenziale è della forma

$$V(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} . \quad (3.1)$$

Quando verranno usate delle miscele specificheremo come adattare il sistema di unità di misura.

3.1 L'equilibrio

Per prima cosa si può verificare il corretto funzionamento dell'oscillatore all'equilibrio. Inoltre si può verificare la previsione teorica (2.15) sul tempo di equilibratura

$$\tau_c(\omega) = \frac{2\omega}{a^2 R''(\omega)} . \quad (3.2)$$

Alcune simulazioni preliminari, che non riportiamo per non generare confusione, sono state condotte su un modello di Ising bidimensionale con dinamica di Metropolis, scelto per la

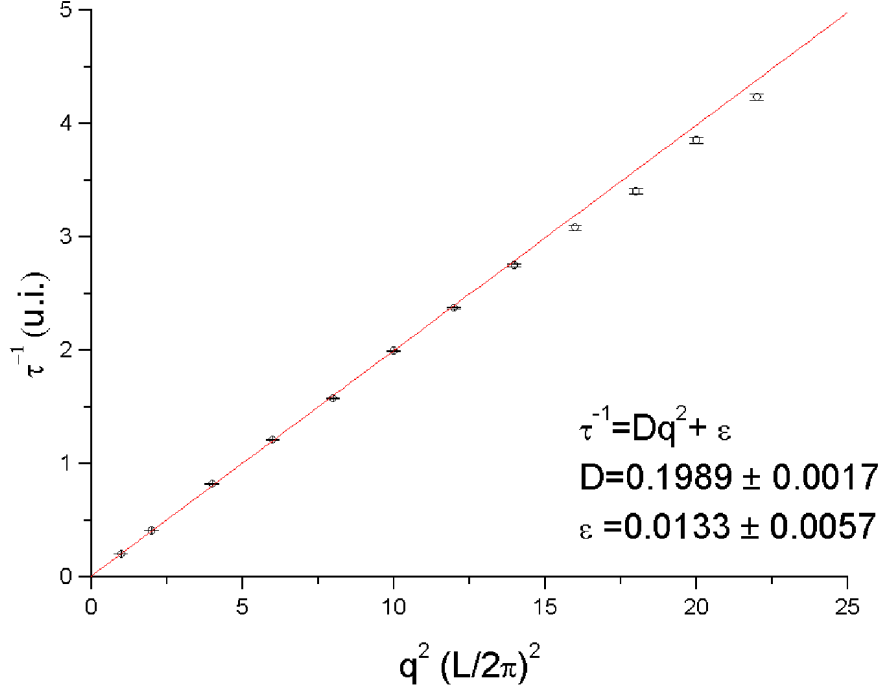


Figura 3.1: Inverso del tempo di decadimento della funzione di correlazione (3.4) in funzione di q^2 ; il *fit* lineare dà il valore del coefficiente di diffusione riportato nel riquadro. Si noti che l'intercetta è compatibile con 0 entro 3σ , e che a q^2 alti si osserva una leggera deviazione che segnala la fine del regime idrodinamico.

velocità e semplicità del programma. Le simulazioni che riportiamo in questo paragrafo riguardano invece un sistema di 108 sfere soffici, cioè particelle interagenti tramite il potenziale (3.1), tutte identiche tra loro. Il sistema è stato studiato estensivamente in passato [49, 50]. Nel programma utilizzato per queste simulazioni è possibile accoppiare al sistema un numero arbitrario di termometri attraverso l'osservabile

$$O(s) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \varepsilon_i \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_i) , \quad (3.3)$$

dove $\{\varepsilon_i\}$ è un insieme di variabili casuali indipendenti che valgono 1 con probabilità 1/2 e -1 altrimenti. Indicando con una barra superiore la media sulla distribuzione delle $\{\varepsilon_i\}$ è semplice mostrare che

$$C(t, t') = \overline{O(t)O(t')} = \frac{1}{2N} \sum_i e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t'))} = \frac{1}{2} F_s(q; t, t') . \quad (3.4)$$

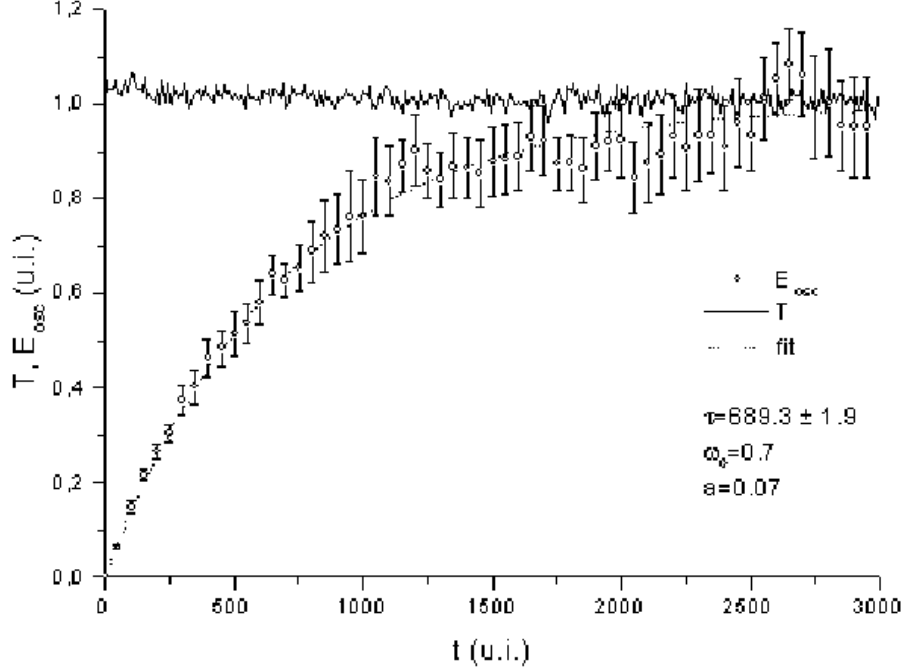


Figura 3.2: Un tipico andamento dell'energia dell'oscillatore in funzione del tempo con $x_0 = 0$ e $\dot{x}_0 = 0$. Sono riportati solo alcuni punti sperimentali (uno ogni 50); non sono riportati gli errori sulla temperatura del sistema che sono dell'ordine delle fluttuazioni visibili. Il transiente è dell'ordine di 1 e quindi è invisibile in questa scala.

Il termine di accoppiamento tra il sistema e gli oscillatori è quindi del tipo

$$H_{int} = - \sum_o \frac{a_o x_o}{\sqrt{N}} \sum_i \varepsilon_{io} \cos(\vec{q}_o \cdot \vec{r}_i) , \quad (3.5)$$

dove l'indice o numera gli oscillatori. Poiché la funzione di risposta $R_{\vec{q}, \vec{q}'}(t, t')$ tra le componenti di Fourier della densità $\rho_{\vec{q}}$ è nulla per $\vec{q} \neq \vec{q}'$ (segue semplicemente dalla omogeneità del sistema) gli oscillatori sono tutti indipendenti (confronta la (2.4)) purché i \vec{q} scelti non siano paralleli (o antiparalleli). E' ben noto [54] che per un liquido la funzione di correlazione (3.4) è dominata dai processi diffusivi, per cui

$$\begin{aligned} C(t) &= \frac{1}{2} e^{-Dq^2 t} , \\ C(\omega) &= \frac{Dq^2}{\omega^2 + D^2 q^4} , \end{aligned} \quad (3.6)$$

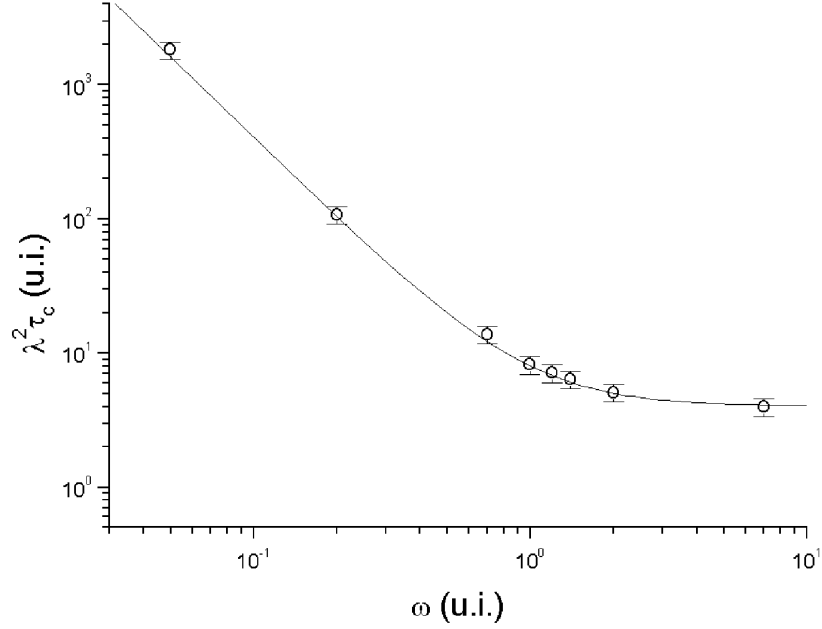


Figura 3.3: Verifica della (3.7); la curva continua è la (3.7) con il valore del coefficiente di diffusione ottenuto dalla figura 3.1. Le barre di errore non sono riportate essendo più piccole dei simboli utilizzati.

dove D è il coefficiente di diffusione. Possiamo quindi utilizzare i risultati del paragrafo 2.1.5 con $C_0 = 1/2$ e $\alpha = Dq^2$; otteniamo dalla (2.32)

$$\tau_c(\omega) = \frac{1}{\alpha_c} = \frac{4TDq^2}{a^2} \left(1 + \frac{\omega^2}{D^2q^4}\right). \quad (3.7)$$

Si è scelto di lavorare a $q^2 = 5(2\pi/L)^2$, un valore vicino al picco del fattore di struttura statico che può essere realizzato in 12 modi indipendenti, e a temperatura $T = 1 \sim 5T_c$, che è abbondantemente nella fase liquida. L'oscillatore viene fatto partire da $x_0 = 0$ e $\dot{x}_0 = 0$ in modo che $X = 0$ e quindi nella (2.19) rimanga solo il secondo termine. Dal momento che a viene scelto abbastanza piccolo si ha $\tau_c \gg 1/Dq^2$; questo vuol dire che dopo un transiente di ordine $1/Dq^2$ si ottiene dalla (2.33)

$$E(t) \sim T(1 - e^{-2\alpha_c t}). \quad (3.8)$$

Durante le simulazioni sono stati accoppiati 12 oscillatori indipendenti (ovvero con \vec{q} diversi e diverse estrazioni delle $\{\varepsilon_i\}$) al sistema di 108 particelle, senza termostato (*ensemble* microcanonico). L'energia di interazione fra il sistema e gli oscillatori è di 4 ordini di grandezza

più piccola dell'energia per particella, il che dovrebbe assicurare la validità della teoria della risposta lineare. La simulazione viene ripetuta a partire da 10 configurazioni differenti del sistema ottenute da una simulazione all'equilibrio. La curva risultante per $E(t)$ è quindi mediata su 120 eventi indipendenti. In figura 3.2 è riportato un tipico andamento dell'energia dell'oscillatore in funzione del tempo: l'accordo con la (3.8) è molto buono. Si può osservare una leggera diminuzione della temperatura nella fase iniziale dovuta al fatto che il sistema non è termostatato e quindi cede parte dell'energia agli oscillatori. Per verificare la (3.7) sono state fatte simulazioni con valori diversi di ω e di a . Bisogna ricordare però che il periodo dell'oscillatore deve essere molto maggiore del passo di integrazione $dT = 0.001$, per cui

$$\omega \ll 2\pi 10^3, \quad (3.9)$$

e che la costante di accoppiamento effettiva nella (3.5) è $\lambda_{eff} = ax$, per cui, avendo $x^2\omega^2 \sim T$, si ha, a temperatura costante, $x \sim 1/\omega$ e quindi $\lambda_{eff} \sim a/\omega = \lambda$. Se si vuole rimanere in regime di risposta lineare, si dovrà mantenere λ limitato. Nelle simulazioni ω è stato variato tra 0.05 e 7 (da confrontare con $2\pi Dq^2 \sim 6$) mantenendo λ tra 0.03 e 0.5. La $E(t)$ ottenuta, analoga a quella riportata in figura 3.2, può essere interpolata dalla (3.8) fissando $T = 1$ e lasciando come unico parametro α_c . In figura 3.3 è riportato $\lambda^2\tau_c$ in funzione di ω ; l'accordo tra la previsione (3.7) e i dati è molto buono. L'oscillatore si comporta quindi esattamente nel modo previsto dalla teoria, almeno per valori di temperatura in cui il sistema è all'equilibrio.

3.2 Il sistema sotto shear: risultati preliminari

Come passo successivo si è deciso di studiare il comportamento dell'oscillatore accoppiato a un sistema sottoposto a uno *shear*, in modo da mantenere l'invarianza per traslazioni temporali, il che semplifica notevolmente la struttura dei programmi di simulazione. Le equazioni del moto sono dunque le equazioni *SLLOD* (1.135) con le condizioni al contorno di Lees-Edwards. Il termostato gaussiano è stato realizzato per semplicità riscaldando le velocità ad ogni passo in modo che la temperatura sia costante; è facile vedere che questa operazione è equivalente ad inserire il vincolo direttamente nelle equazioni del moto. Tutti i risultati che riporteremo sono stati quindi ottenuti utilizzando l'*ensemble* isocinetico [55]. L'obiettivo delle misure numeriche è di verificare la validità della (2.64) e della (2.15). Infatti, nota la funzione di correlazione $C(t)$ e il fattore di violazione di FDT $X(t)$, attraverso la (2.64) si può prevedere il valore di temperatura letto dall'oscillatore; inoltre il tempo di equilibratura dipende da $R''(\omega_0)$, che è il numeratore della (2.64), e da altri parametri noti, per cui può essere anch'esso calcolato a partire da $C(t)$ e da $X(t)$. Questo fatto è molto importante dal punto di vista sperimentale: infatti la misura delle funzioni di correlazione è abbastanza semplice, mentre le funzioni di risposta sono più difficili da misurare; per cui l'affermazione appena fatta può essere invertita: conoscendo la $C(t)$ e la $T_{eff}(\omega)$ letta dal termometro si può risalire al fattore di violazione $X(t)$. Per questo la verifica numerica della (2.64) è molto importante in vista di un esperimento. Come abbiamo già osservato, comunque, nel caso il fattore di violazione appartenga alla classe *B*, l'analisi si semplifica notevolmente perché per

$\omega \sim 0$ l'oscillatore legge direttamente la temperatura interna. Repiloghiamo quindi i nostri obiettivi:

◊ Numericamente calcoliamo la funzione di correlazione $C(t)$ e la funzione di risposta $R(t)$; da esse otteniamo *senza alcun parametro libero* la temperatura $T_{eff}(\omega)$ attraverso la (2.64) e il tempo di equilibratura attraverso la (3.2).

◊ Se la verifica numerica ha successo, possiamo misurare il fattore di violazione sperimentalmente conoscendo solo la funzione di correlazione e il risultato di una scansione in frequenza fatta con l'oscillatore, evitando quindi la (difficile) misura della funzione di risposta.

La parte sperimentale sarà discussa meglio nel prossimo capitolo.

Sistema monoatomico

Alcuni risultati preliminari sono stati ottenuti con lo stesso sistema del paragrafo precedente, composto da 108 particelle identiche. In particolare è stata studiata la curva calorica $V(T)$ (dove V è l'energia potenziale media per particella) del sistema per diversi valori di γ (figura 3.4). I valori di γ utilizzati sono abbastanza alti rispetto a quelli utilizzati in [33] per evitare la cristallizzazione, dal momento che il sistema puro tende a cristallizzare in piani paralleli alla direzione della velocità del fluido anche in presenza di *shear*. Questi piani tuttavia vengono continuamente distrutti dallo scorrimento delle particelle e tendono a scomparire a valori di γ abbastanza alti. Le curve caloriche di equilibrio ($\gamma = 0$) è descritta molto bene dalla funzione $A + BT^{3/5}$ [49]: in figura è quindi riportato il *fit* ottenuto dai dati numerici. Le curve a $\gamma \neq 0$ si distaccano dalla curva di equilibrio a un certo valore di temperatura (che non dipende dalla velocità di raffreddamento) e a basse temperature sono circa lineari, ma con una pendenza diversa da $3/2$. Questo risultato è stato ottenuto anche per un sistema Lennard-Jones modificato in modo da evitare la cristallizzazione [48], e lascia pensare che alle basse temperature il sistema sia comunque “armonico”, ma con una riduzione del numero di gradi di libertà corrispondenti alle vibrazioni. Sarebbe molto interessante trovare una spiegazione qualitativa di questo comportamento; al momento abbiamo solo alcune congetture che non discutiamo qui perché ancora troppo preliminari. Queste sono solamente curve di riferimento, per cui è difficile stimare con precisione la temperatura di distacco; nel caso del Lennard-Jones, con misurazioni più precise, si è trovato [48] che il τ_α di equilibrio alla temperatura di distacco è proporzionale a γ^{-1} , il che conferma l'ipotesi che il regime in cui lo *shear* è rilevante per il comportamento termodinamico del sistema sia quello in cui $\gamma^{-1} < \tau_\alpha(T)$.

Miscela

Dal momento che il sistema puro tende a cristallizzare per valori di γ minori di 0.1, si è deciso di passare a una miscela binaria di particelle analoga a quella studiata in [13]. La miscela è composta di due tipi di particelle (A e B) caratterizzate da un diverso valore del “raggio” del potenziale:

$$V_{\alpha\beta} = \varepsilon \left(\frac{\sigma_\alpha + \sigma_\beta}{r} \right)^{12}, \quad \alpha, \beta \in \{A, B\}, \quad (3.10)$$

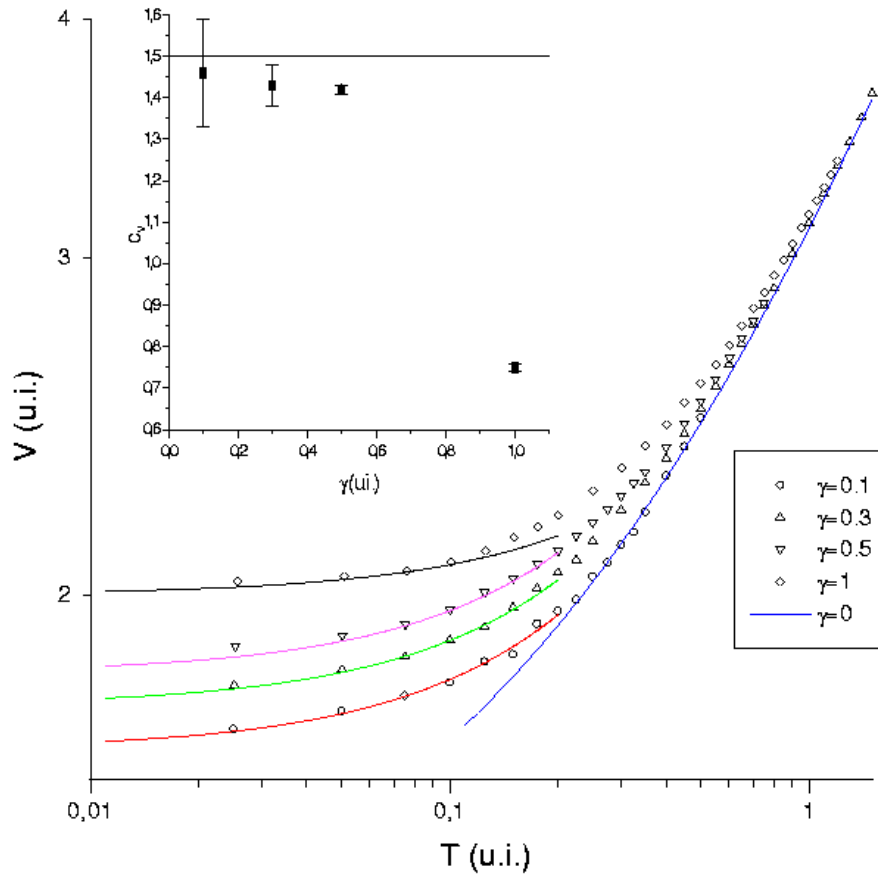


Figura 3.4: Le curve caloriche per il sistema puro. Nell'inserto è riportata la pendenza (calore specifico) della parte lineare a bassa temperatura.

I valori di σ_A e σ_B possono essere scelti [50] in modo che il “raggio” medio delle particelle sia uguale a 1, analogamente al caso del sistema puro; in questo modo si fissa il nuovo sistema di unità interne. La condizione è

$$(2\sigma_A)^3 + 2(\sigma_A + \sigma_B)^3 + (2\sigma_B)^3 = 4 . \quad (3.11)$$

La condizione $\sigma_A/\sigma_B = 1.2$ serve poi a inibire fortemente la cristallizzazione. Il numero di particelle è stato ridotto a 66 in accordo con [13]; inoltre questa scelta inibisce ulteriormente la cristallizzazione: infatti il sistema tende generalmente a cristallizzare in un sistema *fcc*, per cui il numero di particelle deve essere pari a $4n^3$ (dove n è un intero) perché il cristallo abbia la periodicità della scatola. Con il sistema così modificato sono stati ottenuti tutti i risultati che verranno riportati nel seguito, ad eccezione di alcuni ottenuti con un numero diverso di particelle.

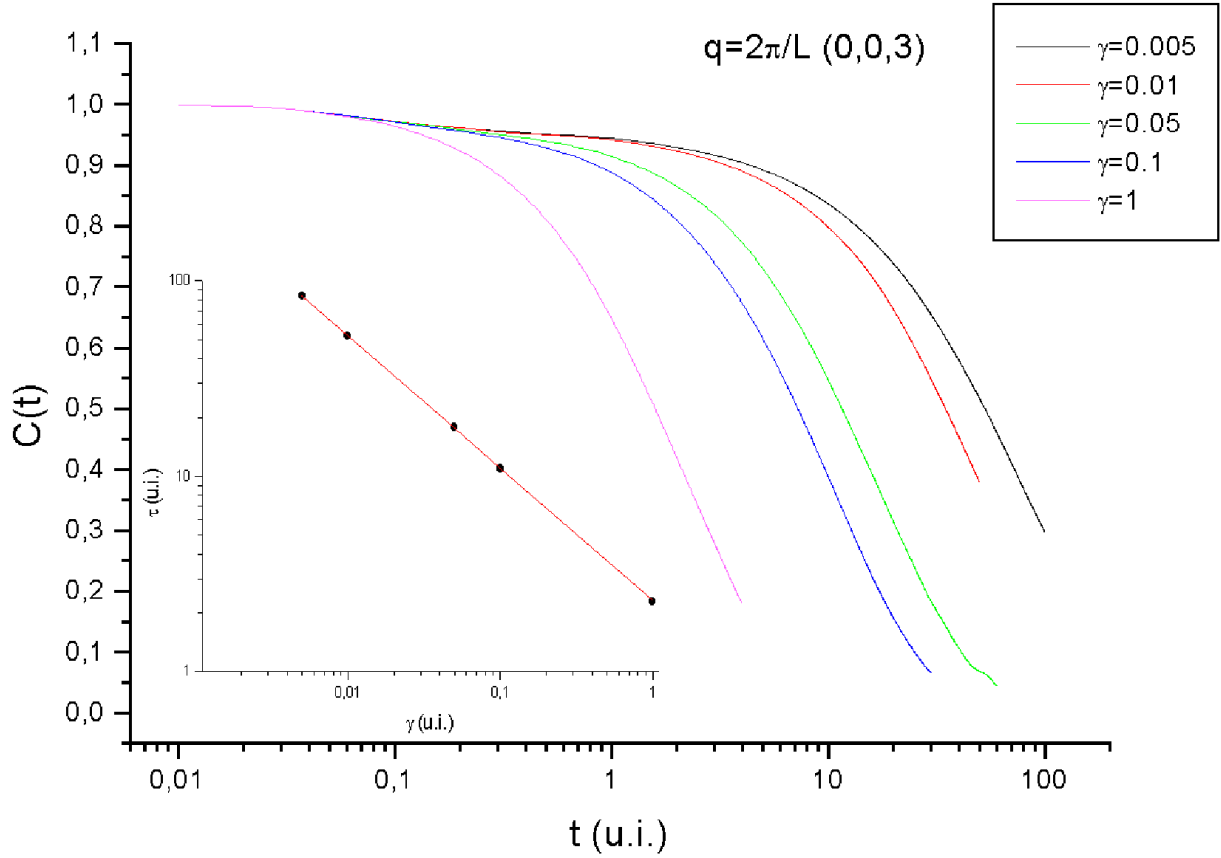


Figura 3.5: Funzioni di correlazione sotto *shear* misurate con 400 particelle a $T=0.2$; γ aumenta da destra a sinistra. Nell'inserto sono riportati i valori di τ_α ottenuti da un *fit* esponenziale, insieme con un *fit* a legge di potenza: $\tau_\alpha = A\gamma^{-b}$, con $A = 2.323 \pm 0.028$ e $b = 0.6773 \pm 0.0024$. Gli errori sono ovunque molto più piccoli dei simboli utilizzati.

3.2.1 Fluttuazioni di “densità” di particella singola: $F_s(q; t)$

Lo studio delle curve caloriche non è stato ripetuto perché non era tra gli obiettivi di questa tesi; le curve del sistema puro sono state assunte come riferimento esclusivamente per valutare i valori di γ e di temperatura a cui lavorare. Si è passati quindi allo studio del comportamento dell'oscillatore sotto *shear*. Per prima cosa si è utilizzata la stessa osservabile (3.3) utilizzata all'equilibrio; la funzione di correlazione corrispondente è la (3.4) e la funzione di risposta si ottiene dalla (1.20). L'indice i nella (3.3) corre su tutte le particelle (A e B). Con questa osservabile si è cercato di misurare la temperatura interna attraverso FDT generalizzato e di controllare successivamente la consistenza del valore ottenuto con la temperatura letta dall'oscillatore. La verifica di consistenza ha avuto successo, ma il risultato per la temperatura effettiva è inconsistente anche qualitativamente con i risultati precedenti a causa probabilmente di alcuni effetti di volume finito che rovinano irrimediabilmente la funzione di risposta.

Funzione di correlazione

Le funzioni di correlazione si calcolano abbastanza semplicemente, per cui sono state calcolate per diversi valori di γ , della temperatura e del numero di particelle. In figura 3.5 sono riportate le funzioni di correlazione misurate a $T = 0.2 < T_c$ per diversi valori di γ e a un q ortogonale alla direzione del flusso e al gradiente di velocità [33]. Come previsto il tempo di decadimento si accorcia aumentando γ ; è sorprendente però che l'andamento sia del tipo $\tau_\alpha \sim \gamma^{-2/3}$ come in campo medio (si veda il paragrafo 1.7.5); qualitativamente le funzioni di correlazione sono molto simili a quelle del campo medio (figura 1.9), ma il *plateau* è abbastanza alto. Bisogna fare attenzione a non confondere l'andamento con $\gamma^{-2/3}$ del τ_α a temperatura fissata (che corrisponde a percorrere una linea verticale nel diagramma di fase in figura 1.12) con l'andamento con γ^{-1} del $\tau_\alpha(T_\gamma)$, dove T_γ è la temperatura di distacco della curva calorica da quella di equilibrio. Il secondo andamento corrisponde a percorrere la curva (γ, T_γ) nel piano (γ, T) , che corrisponde al momento in cui lo *shear* comincia a influire sulle caratteristiche termodinamiche del sistema, e quindi (probabilmente) al limite della zona di quasi-equilibrio della figura 1.12. Un'altra possibilità è studiare l'andamento

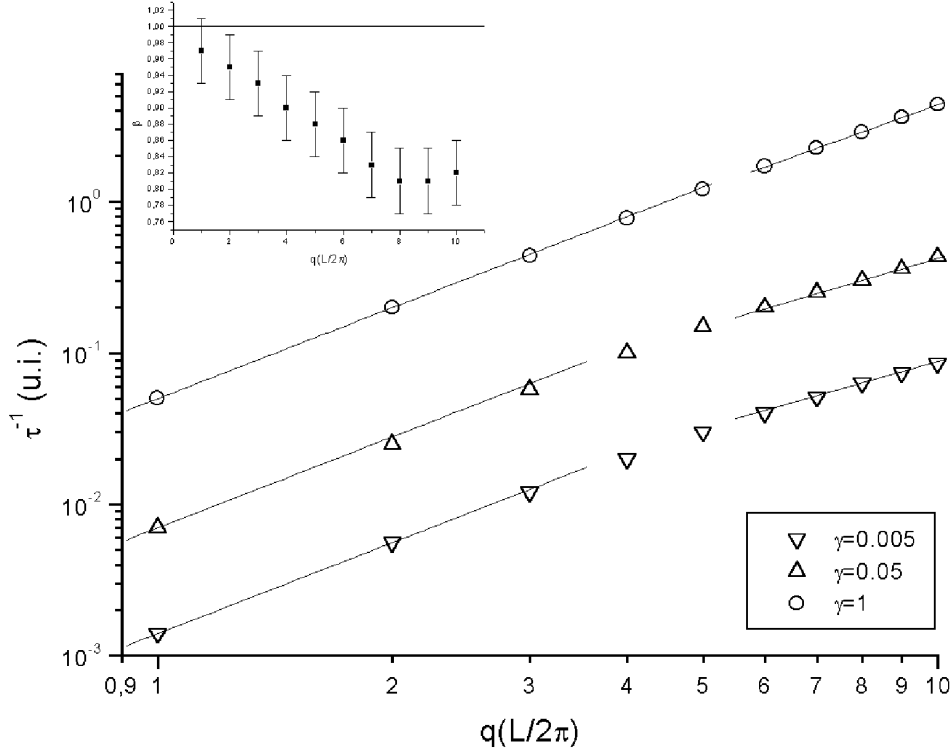


Figura 3.6: Tempo di decadimento di $F_s(q; t)$ in funzione di q a $T = 0.2$ e $\gamma = 0.005, 0.05, 1$. Per q piccolo si ha $\tau_\alpha^{-1}(q) = \tau_\alpha^{-1}(1)q^2$. A q alti si ottiene da un *fit* a potenza $\tau_\alpha^{-1}(q) = 0.0030q^{1.45}, 0.013q^{1.51}, 0.061q^{1.85}$ rispettivamente. Si osservi che siccome $N = 400$ questi valori di q sono più piccoli di quelli riportati in figura 3.1. Nell'inserto l'esponente β per $\gamma = 0.005$.

della funzione di correlazione in funzione di q (sempre diretto ortogonalmente al gradiente di velocità e alla velocità stessa) avendo fissato γ e T . Le funzioni di correlazione sono ben descritte da un decadimento esponenziale del tipo

$$C(t) \sim e^{-(t/\tau_\alpha)^\beta} . \quad (3.12)$$

In figura 3.6 sono riportati i valori di τ_α^{-1} in funzione di q ; si trova una transizione verso un andamento anomalo rispetto all'andamento di equilibrio $\tau_\alpha^{-1} \propto q^2$ riportato in figura 3.1, che avviene a valori di q che dovrebbero essere dentro la zona idrodinamica. La regione a q alti è comunque ben descritta da leggi di potenza. L'esponente β è diverso da 1 solo per $\gamma = 0.005$ ed è riportato nell'inserto, mentre per gli altri due valori di γ si trova $\beta = 1$.

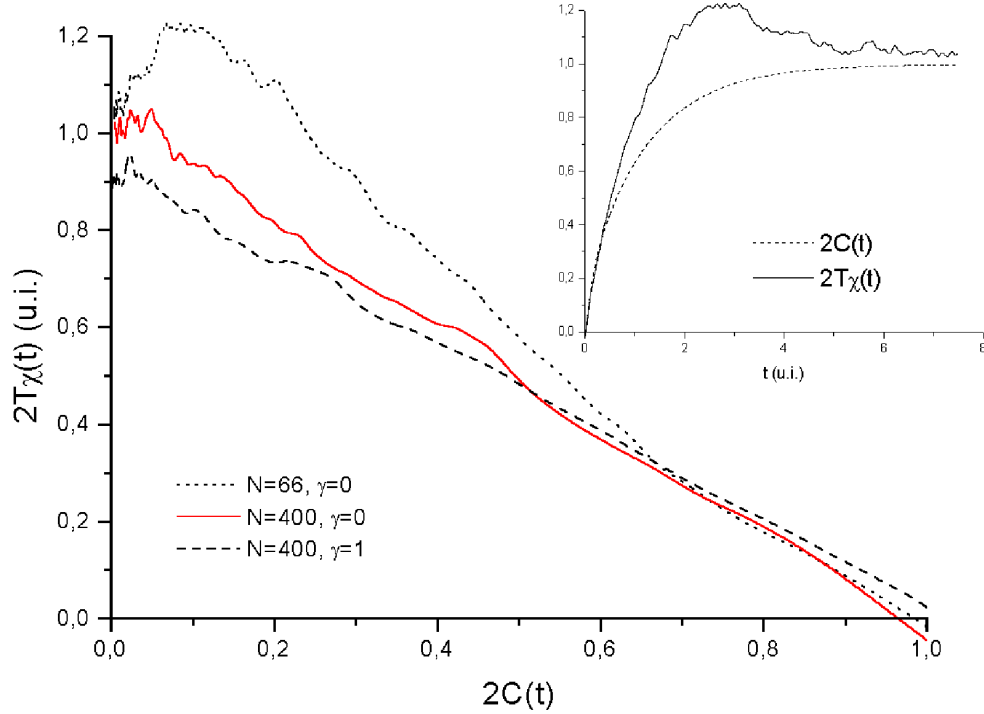


Figura 3.7: Il grafico corrispondente alla (1.36) per l'osservabile (3.3) a temperatura $T = 0.6$. La curva centrale è stata ottenuta con $N = 400$ e $\gamma = 0$ e verifica correttamente FDT. La curva superiore corrisponde a $N = 66$ e $\gamma = 0$. La curva inferiore è invece a $N = 400$ e $\gamma = 1$. Nell'inserto sono riportate $C(t)$ e $\chi(t)$ per $N = 66$ (curva superiore). La violazione anomala di FDT corrisponde al picco nella funzione di risposta.

Funzioni di risposta e FDT

Le funzioni di risposta sono particolarmente pesanti da calcolare numericamente perché in genere è necessario mediare su un gran numero di realizzazioni per ottenere un rapporto segnale-rumore soddisfacente. Questo fatto è dovuto alla necessità di usare perturbazioni molto piccole perché la teoria della risposta lineare sia valida. Per questo motivo si è pensato di utilizzare il sistema di 66 particelle per misurare le funzioni di risposta. Purtroppo si trova che alcuni effetti di volume finito disturbano notevolmente la misura alle basse temperature per cui è di fatto impossibile misurare la temperatura effettiva. Tali effetti sono probabilmente quelli discussi in [51] e legati alla propagazione di onde sonore nella scatola in cui sono contenute le particelle; a causa delle condizioni periodiche le onde escono da un lato della scatola e rientrano dall'altro casuando effetti di interferenza. E' strano però che le funzioni di correlazione non presentino simili effetti, a differenza di quanto ottenuto in [51]; le cause del problema potrebbero essere anche di altro tipo. In ogni caso riportiamo brevemente i risultati di questo ciclo di misure che presentano alcuni aspetti interessanti. Le funzioni di risposta sono state misurate a temperatura $T = 0.6$ per $N = 400$ e $N = 66$. In figura 3.7 sono riportate le risposte integrate in funzione delle funzioni di correlazione corrispondenti. Per $N = 66$ si osserva un picco anomalo nella funzione di risposta che corrisponde a una violazione di FDT con una temperatura effettiva più bassa di quella del bagno termico. Questo risultato è chiaramente un effetto di volume finito perché il sistema è all'equilibrio e deve valere FDT. Lo stesso grafico viene riportato a $N = 400$, dove invece vale FDT, il che conferma l'interpretazione del picco come un effetto di volume finito. Viene riportato infine il risultato della stessa operazione sotto *shear* molto forte: si trova una leggera violazione di FDT con una temperatura effettiva leggermente più alta del bagno termico; tuttavia la temperatura vibrazionale è ancora troppo alta per poter osservare un forte effetto dello *shear*. Purtroppo l'effetto anomalo si amplifica abbassando la temperatura, per cui a temperatura $T = 0.3$ si osserva un picco anomalo anche per $N = 400$. La misura della temperatura effettiva utilizzando questa osservabile risulta quindi impossibile a meno di usare sistemi molto grandi che richiedono tempi di calcolo abbastanza lunghi. Si è deciso comunque di controllare il comportamento dell'oscillatore in queste condizioni.

Oscillatore

Presentiamo quindi il risultato di una scansione in frequenza fatta sul sistema di $N = 66$ particelle sottoposto a uno *shear rate* $\gamma = 0.1$ e a temperatura $T = 0.2$. L'oscillatore viene accoppiato al sistema attraverso la solita osservabile (3.3) a $q = 2\pi/L(0, 0, 3)$. Partendo da $x_0 = \dot{x}_0 = 0$ si osserva un aumento dell'energia dell'oscillatore analogo a quello riportato in figura 3.2 nel caso di equilibrio, che è ancora ben descritto da un andamento del tipo (3.8), minimizzando rispetto ai parametri T e α_c . In figura 3.8 viene riportata l'energia finale dell'oscillatore in funzione della frequenza. I valori di T_{eff} vengono ottenuti mediando i valori di energia dell'oscillatore per ogni realizzazione a partire da $t_{eq} \gg \tau_c$ (ottenuto da un *fit* con la (3.8)), e mediando poi sulle realizzazioni. E' stata posta particolare cura nella stima degli errori, che sono ottenuti calcolando la deviazione standard per ogni ripetizione

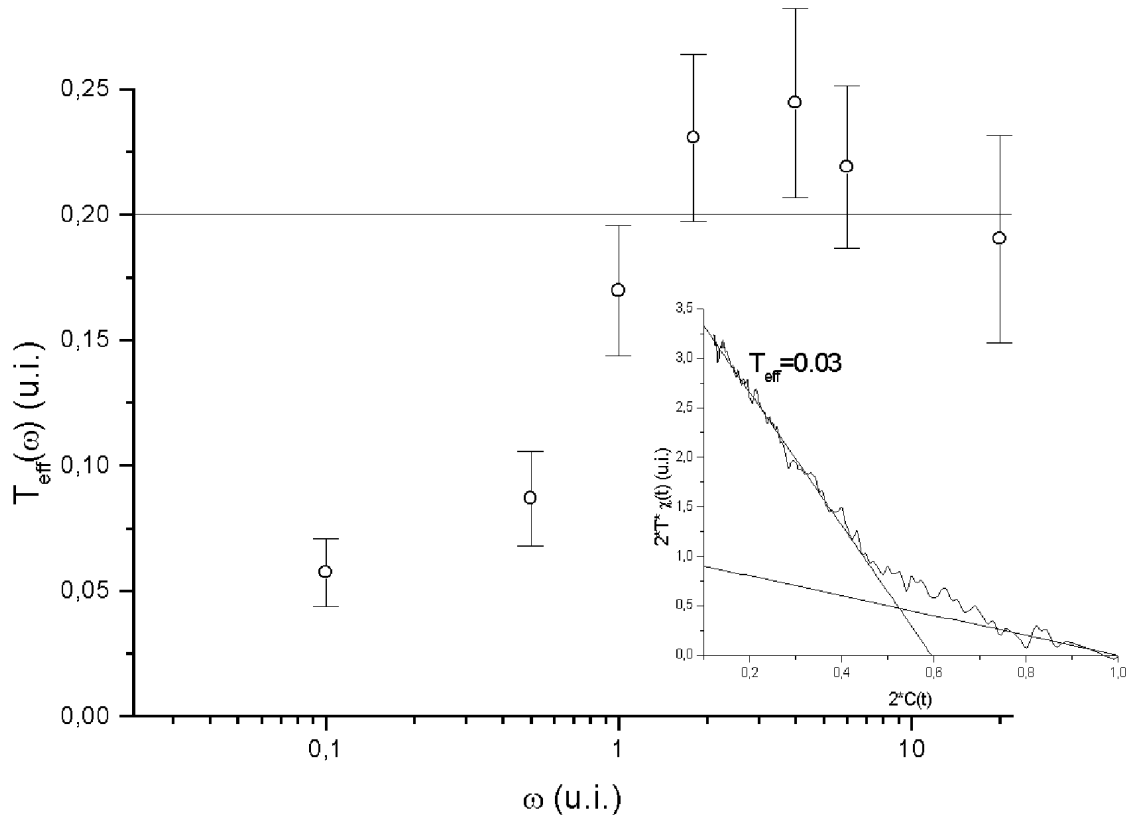


Figura 3.8: Temperatura effettiva letta dall'oscillatore in funzione della frequenza; la linea continua è la temperatura del bagno. Nell'inserto il grafico di FDT corrispondente. $T = 0.2$, $\gamma = 0.1$, $N = 66$, $q = 2\pi/L(0, 0, 3)$. Le barre di errore sono relative alla singola ripetizione.

a partire da t_{eq} e tenendo conto della correlazione in tempo [53], e mediando poi i valori ottenuti senza dividere per la radice quadrata del numero di ripetizioni.

Si osserva che a bassa frequenza l'oscillatore legge una temperatura diversa da quella del bagno termico, e consistente con quella ottenuta da FDT. Tuttavia non ci si aspetta che la temperatura effettiva in queste condizioni sia minore di quella del bagno termico; in effetti la (2.64) implica la ripercussione di qualsiasi effetto spurio nelle misure di risposta sull'oscillatore. Questo risultato è abbastanza interessante, in quanto costituisce in effetti una verifica della (2.64) e della correttezza di quanto esposto nel capitolo precedente, e mette in luce il fatto che l'utilizzo dell'oscillatore non è di per sé un metodo indipendente da FDT per la misurazione della temperatura effettiva, nonostante presenti indubbi vantaggi da un punto di vista sperimentale.

Conclusioni

In questo paragrafo abbiamo quindi trovato che:

◊ Le funzioni di correlazione $F_s(q\hat{z}; t)$ hanno l'andamento aspettato in base alle considerazioni fatte nei capitoli precedenti; in particolare sono interessanti l'andamento $\tau_\alpha \propto \gamma^{-2/3}$ a temperatura costante, che risulta essere uguale a quello previsto dal campo medio, e l'andamento anomalo del τ_α in funzione di q .

◊ Le misure di fluttuazione-dissipazione con l'osservabile (3.3) sono rese difficili da pesanti effetti di volume finito, la cui causa non è stata individuata esattamente.

◊ L'oscillatore legge comunque una temperatura consistente con quella ottenuta tramite fluttuazione-dissipazione.

Vediamo adesso come si può ovviare ai problemi incontrati in questo ciclo di misure.

3.2.2 Diffusione: MSD

E' stato dimostrato in [12] che facendo opportunamente il limite per $q \rightarrow 0$ della funzione di correlazione (3.4) si ottiene la relazione

$$\Delta(t - t') = 2T\chi(t - t') , \quad (3.13)$$

dove $\Delta(t) = \frac{1}{N} \sum_i < |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 >$ è lo spostamento quadratico medio (MSD) delle particelle e $\chi(t)$ è la funzione di risposta integrata dell'osservabile

$$O(s) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \vec{\varepsilon}_i \cdot \vec{r}_i . \quad (3.14)$$

$\{\vec{\varepsilon}_i\}$ è un insieme di vettori indipendenti con componenti di varianza 1, analogamente al caso precedente. Nel limite di tempi lunghi è ben noto [54] che $\Delta(t) \sim 6Dt$, dove D è il coefficiente di diffusione. La funzione di risposta integrata relativa all'osservabile O è data, avendo mediato sulla distribuzione delle $\{\vec{\varepsilon}_i\}$, da

$$\chi(t) = \frac{1}{N} \sum_i \chi_{ii}(t) , \quad (3.15)$$

dove χ_{ii} è la funzione di risposta della posizione di una singola particella soggetta a una forza costante; nel limite di tempi lunghi questa funzione si riduce a

$$\chi_{ii}(t) = < |\vec{r}_i(t)| >_f \sim 3\mu t , \quad (3.16)$$

dove μ è la mobilità e il fattore 3 viene dalla somma delle tre direzioni. La (3.13) si riduce quindi a

$$D = \mu T , \quad (3.17)$$

che è detta *relazione di Einstein* [54]. La relazione (3.13) può essere ovviamente generalizzata introducendo un fattore di violazione. In questo caso, per un fattore di violazione di tipo B , si ha

$$D = \mu T_{eff} , \quad (3.18)$$

che è una interessante relazione di Einstein generalizzata. La relazione (3.13) è stata utilizzata per misurare il fattore di violazione in [12] e in [13] per sistemi Lennard-Jones e sfere soffici rispettivamente, e sembra dare buoni risultati anche per sistemi molto piccoli. Il motivo è che le funzioni Δ e χ crescono linearmente con il tempo; in questo modo è possibile studiare un regime temporale in cui le eventuali oscillazioni acustiche sono sparite, cosa che non si poteva fare con l'osservabile precedente perché la funzione di correlazione decadeva esponenzialmente sulle stesse scale di tempo del picco anomalo. Utilizzando la nuova osservabile è possibile verificare il regime di equilibrio a tempi corti e utilizzare la relazione (3.18) per misurare la temperatura effettiva. Discutiamo ora in maggiore dettaglio i risultati ottenuti con questa osservabile.

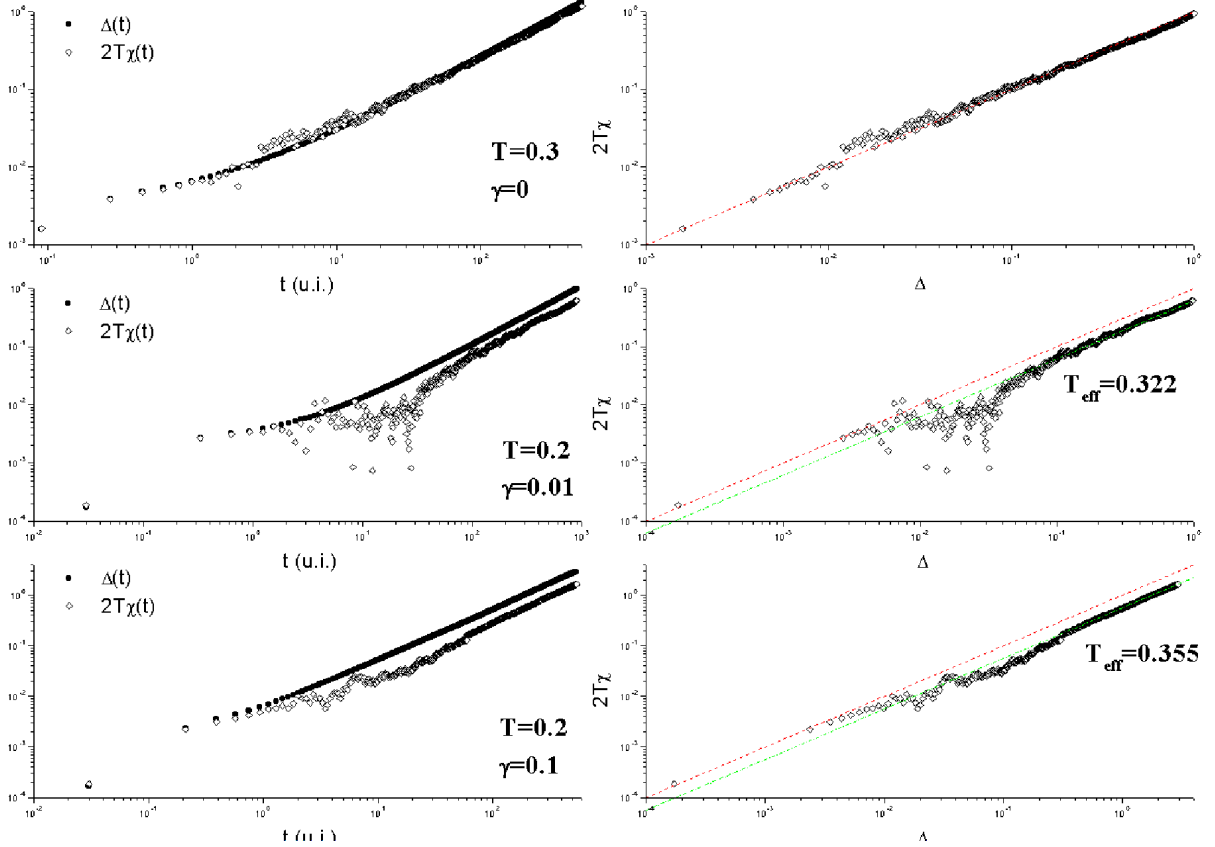


Figura 3.9: Misurazione della temperatura effettiva attraverso la (3.18). Le funzioni di risposta sono mediate su circa 300 configurazioni iniziali e 5 diverse realizzazioni delle $\{\varepsilon_i\}$ per ogni configurazione; dopo diverse prove si è scelto $a = 0.36$ a $T = 0.3$ e $a = 0.24$ a $T = 0.2$, in modo da assicurare la validità dell'ipotesi di risposta lineare.

Misure di fluttuazione-dissipazione

I processi diffusivi sotto *shear* sono stati studiati abbondantemente in passato; in [60] ad esempio si trova che il coefficiente di diffusione di particelle trasportate da un flusso di tipo (1.98) viene modificato, trascurando le modifiche del flusso dovute alla presenza della particella, nella direzione parallela al flusso, mentre rimane invariato nelle direzioni ortogonali al flusso. Conviene quindi utilizzare solo le direzioni ortogonali al flusso. Non ci addentriamo qui in uno studio dettagliato della diffusione sotto *shear* perché al momento ci interessa principalmente la misura della temperatura effettiva. Riportiamo quindi direttamente le misure relative al teorema di fluttuazione-dissipazione. Per prima cosa è stata fatta una verifica all'equilibrio a temperatura $T = 0.3$; poi la misura è stata ripetuta a temperatura $T = 0.2 < T_c$ per due diversi valori di γ . Tutti i risultati sono riportati in figura 3.9 in dei grafici analoghi a quelli di [12]. I risultati sono consistenti con quelli presenti in letteratura [33, 35, 12, 13]: si trova una temperatura effettiva più alta di quella del bagno termico con un fattore di violazione dell'ordine di 0.5. Si osservi che nella regione dei tempi intermedi ($t \sim 10$) si osserva un notevole rumore nonostante la misura sia stata fatta mediando su un totale di circa 1500 ripetizioni. Probabilmente la causa di questo rumore è la stessa all'origine dei picchi anomali riportati in figura 3.7; in effetti la scala di tempi su cui si presenta il picco è circa la stessa per le due osservabili. Si evidenzia quindi l'utilità della nuova osservabile e della relazione (3.18), che permettono di osservare il regime di tempi ancora più lunghi in cui gli effetti spuri spariscono.

Oscillatore

A questo punto potremmo pensare di accoppiare l'oscillatore al sistema attraverso la nuova osservabile. Però bisogna tener conto che le funzioni di correlazione e risposta Δ e χ non sono generate da una osservabile; infatti nel procedimento di limite $q \rightarrow 0$ si è trascurato il fatto che tale procedimento ha senso solo avendo fatto prima il limite termodinamico. Questo fatto non è particolarmente rilevante per le misure di fluttuazione-dissipazione perché la relazione (3.18), ottenuta nel limite termodinamico, può essere utilizzata nel volume finito misurando le funzioni di correlazione e risposta su delle coordinate che al tempo $t = 0$ si trovano nella scatola di simulazione e che per tempi successivi evolvono senza essere riportate dentro la scatola. Tuttavia è impossibile definire correttamente una osservabile $O(s)$ tale che $C_{OO} = \Delta$ e $\chi_{OO} = \chi$ perché non è chiaro se le coordinate x_i che figurano nella espressione (3.14) debbano essere quelle riportate all'interno della scatola o quelle lasciate libere di diffondere. Alcune prove hanno dato le seguenti indicazioni:

◊ Se si utilizzano le coordinate libere di diffondere l'ordine di grandezza di $O(s)$ cresce circa linearmente con il tempo; cosicché a un certo punto si esce dal regime di risposta lineare e nulla di quanto detto nel capitolo precedente è più vero.

◊ Se invece si utilizzano le coordinate riportate nella scatola la variabile O ha delle discontinuità corrispondenti ai salti delle particelle che escono da un lato della scatola e rientrano dall'altro. Tali discontinuità sono dell'ordine di grandezza di O stessa e possono essere superposte decorrelate nel tempo. Questo porta un contributo "spurio" proporzionale a $\delta(t)$ nella

funzione di correlazione di O , che si riflette negativamente sulle formule (2.64) e sul tempo di equilibratura.

Tuttavia esiste una elegante soluzione a tutti questi problemi [52]; infatti se si utilizza invece della (3.14) l'osservabile

$$O_2(s) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \varepsilon_i (y_i^2 - \frac{1}{3}) , \quad (3.19)$$

o l'equivalente con z_i al posto di y_i , si trova che $O_2(s)$ è continua durante i salti delle particelle da un bordo all'altro della scatola. L'inconveniente è che la forza a cui sono soggette le particelle per effetto del termine di interazione con gli oscillatori è discontinua, ma questo non sembra disturbare troppo la dinamica del sistema. E' stato inoltre introdotto il vincolo $\sum_i \varepsilon_i^\alpha = 0$, dove $\alpha \in \{A, B\}$ distingue le variabili casuali relative alle due specie di particelle, in modo che il baricentro si conservi (la forza totale è nulla) separatamente per i due gruppi di particelle; in questo modo si tiene conto del fatto che le due specie diffondono con velocità diversa. L'osservabile $O_2(s)$ si è rivelata molto efficiente. Infatti la sua funzione di correlazione è ben descritta da un esponenziale, e si ha analiticamente che $C(0) = 0.09 = \langle x^4 \rangle - \langle x^2 \rangle^2$. Sembra poi che gli effetti legati alla propagazione del suono descritti nel paragrafo precedente non ne disturbino la funzione di risposta. Utilizzando quindi O_2 , possiamo portare a termine il programma di verifica della (2.64) che è l'obiettivo principale del lavoro svolto in questa tesi.

Conclusioni

In questo paragrafo abbiamo ottenuto due risultati importanti:

- ◊ La temperatura effettiva del sistema è stata misurata per due diversi valori di γ e per $T \sim T_c$; questo risultato sarà utile per confrontarlo con la temperatura letta dall'oscillatore.
- ◊ Abbiamo individuato una osservabile che non dovrebbe presentare effetti spuri nonostante il sistema sia molto piccolo, e la cui funzione di correlazione è ben descritta da un esponenziale. Questo permette di calcolare analiticamente gli integrali analogamente a quanto fatto nel paragrafo 2.1.5, e di trovare espressioni analitiche per il tempo di equilibratura e per la temperatura letta dall'oscillatore.

Nel prossimo paragrafo esponiamo quindi i risultati ottenuti utilizzando l'oscillatore armonico accoppiato ad $O_2(s)$.

3.3 L'oscillatore armonico accoppiato al sistema sotto shear

Possiamo quindi finalmente presentare il risultato principale ottenuto in questa tesi: l'osservazione dell'equilibratura dell'oscillatore accoppiato al sistema attraverso l'osservabile $O_2(s)$. Il sistema utilizzato è la miscela binaria di sfere soffici con $N = 66$; la temperatura è $T = 0.2$ e lo *shear rate* è $\gamma = 0.1$. In queste condizioni abbiamo trovato dalle misure di diffusione $T_{eff} = 0.355$. L'oscillatore è stato preliminarmente provato all'equilibrio con la nuo-

va osservabile e sono stati ottenuti risultati analoghi a quelli del paragrafo 3.1, che non riportiamo.

3.3.1 Presentazione dei risultati

I risultati della scansione in frequenza sotto *shear* sono riportati nelle figure 3.10.

Intervallo in frequenza

Ricordando che il rapporto $\lambda = a/\omega$ deve mantenersi limitato, si vede dalla seconda delle due figure che il tempo di equilibratura diventa molto lungo alle basse frequenze ($\sim 10^7$ passi di dinamica molecolare) rendendo troppo costosa l'investigazione di frequenze minori di 10^{-3} . Ricordiamo poi la condizione (3.9) che, avendo fissato $dT = 0.003$, limita di fatto a 10^2 il valore massimo di frequenza utilizzabile, a meno di ridurre significativamente il passo di integrazione, aumentando però il tempo di calcolo necessario. L'intervallo di frequenza accessibile, pari a circa 5 decadi, si è rivelato adeguato per l'osservazione della transizione da $T(\omega) = T$ a $T(\omega) = T_{eff}$.

Simulazioni e elaborazione dei dati

Le simulazioni sono state svolte sul *cluster* T3E del CINECA, utilizzando 32 processori in parallelo. In ciascun processore si simulano $T_{max} = 10^7$ passi di dinamica molecolare: due oscillatori di frequenza ω accoppiati attraverso $O_2(t)$ nelle direzioni y e z , ortogonali al flusso dovuto allo *shear*, vengono fatti partire al tempo zero con energia nulla, e se ne segue l'equilibratura. Per controllare che i due oscillatori non interferiscano tra loro, è stata fatta una misura ad $\omega = 0.7$ con un solo oscillatore accoppiato lungo z . Come si vede dalla figura 3.10, si ottiene lo stesso risultato ottenuto con due oscillatori. I 64 processi indipendenti a disposizione partono da 8 diverse configurazioni iniziali; per ognuna si hanno quindi 8 diverse scelte indipendenti delle $\{\varepsilon_i\}$. Si può quindi dare una stima del tempo τ_c di equilibratura osservando la media delle 64 ripetizioni. Si utilizza questa stima per fissare un istante $t_{eq} \sim 3\tau_c$ a partire dal quale le energie dell'oscillatore ottenute nelle singole ripetizioni vengono mediate; si ottiene

$$\bar{E}_i = \frac{1}{T_{max} - t_{eq}} \sum_{t_k=t_{eq}}^{T_{max}} E_i(t_k) , \quad i = 1 \cdots 64 , \quad (3.20)$$

e si calcola poi lo scarto quadratico medio intorno ad \bar{E}_i , che viene diviso per l'integrale della funzione di correlazione stimata sempre a partire dal gruppo di dati $\{E_i(t_k)\}$, in modo da avere una stima della varianza della variabile casuale di cui \bar{E}_i è un valore [53]. In figura 3.11 vengono riportate le distribuzioni dei valori degli \bar{E}_i per diversi valori di ω ; si osserva che la distribuzione si stringe all'aumentare della frequenza. Questo effetto è probabilmente dovuto al fatto che le simulazioni hanno tutte la stessa durata ($\sim 10^7$ passi) mentre il tempo di equilibratura diminuisce aumentando la frequenza: gli oscillatori a frequenza più alta

trascorrono quindi più tempo all'equilibrio, e il valore asintotico può essere misurato con precisione maggiore. Il valore riportato in figura 3.10 è ovviamente la media degli \bar{E}_i , mentre l'errore associato è ottenuto come radice quadrata della media delle varianze, ed è quindi sovrastimato, avendo evitato di dividere per la radice del numero di ripetizioni. Disponendo di una stima abbastanza precisa del valore asintotico, si ottiene τ_c con un *fit* della curva ottenuta mediando sulle 64 ripetizioni, utilizzando l'espressione (3.8)

$$E(t) = E_\infty(1 - e^{-\frac{2t}{\tau_c}}) , \quad (3.21)$$

dove il valore di E_∞ viene vincolato ad essere quello ottenuto dalla media degli \bar{E}_i . Infine l'errore su τ_c è stato stimato per alcuni valori di ω dividendo le 64 ripetizioni in 4 gruppi di 16 e ripetendo 4 volte il *fit*: la radice dello scarto quadratico medio dei quattro valori così ottenuti è dell'ordine del 15% del valore medio. La stima è stata ripetuta in un caso, per controllo, dividendo le ripetizioni in 8 gruppi di 8, ottenendo ancora una fluttuazione media del 15%. Assumiamo quindi che l'errore su τ_c sia del 15% per tutti i punti in figura 3.10.

3.3.2 Confronto con la teoria

L'andamento qualitativo della temperatura letta dall'oscillatore in funzione della frequenza è quello aspettato; la temperatura estrapolata ad $\omega = 0$ è consistente con quella ottenuta dalle misure di fluttuazione-dissipazione, pur relative a una osservabile leggermente diversa. La funzione di correlazione di $O_2(t)$ è stata misurata con precisione ed è ben descritta da

$$C(t) = C(0)[qe^{-\frac{t}{\tau_\alpha}} + (1 - q)e^{-\frac{t}{2\tau_\beta}}] . \quad (3.22)$$

Ricordando che $C(0) = 0.09$ si calcola analiticamente, si trova con un *fit* accurato che i parametri ottimali sono $q = 0.993$, $\tau_\alpha = 36.4$, $\tau_\beta = 0.1$. Il piccolo contributo del secondo termine tiene conto della parte “vibrazionale” della funzione di correlazione, e non è particolarmente rilevante.

Una relazione “universale”

Per prima cosa conviene verificare che il modello scelto per descrivere la funzione di correlazione sia adatto all'intervallo di frequenze investigato. Un controllo quantitativo può essere fatto a partire dalle (3.2) e (2.28): eliminando l'incognita $R''(\omega)$ si ha

$$\frac{T(\omega)}{a^2\tau_c(\omega)} = \frac{1}{4}C(\omega) , \quad (3.23)$$

che è la naturale generalizzazione della (2.32) al caso fuori equilibrio. Possiamo quindi evitare di ipotizzare modelli per il fattore di violazione $X(t)$, che sarebbero necessari per calcolare $R''(\omega)$. Riportiamo in figura 3.12 il rapporto $T(\omega)/a^2\tau_c(\omega)$, misurato, insieme a $C(\omega)/4$, ottenuta dalla (3.22). Si osserva che il modello (3.22) per $C(t)$ fallisce nel riprodurre una piccola “gobba” ad $\omega \sim 10$; tuttavia l'accordo è accettabile tenendo conto che si studia un intervallo in frequenza di ben 7 decenni. Si può passare quindi al calcolo indipendente di $T(\omega)$ e di $\tau_c(\omega)$.

1RSB

Facendo una ipotesi sulla forma del fattore di violazione si possono utilizzare separatamente le (3.2) e (2.28) per calcolare la temperatura letta e il tempo di equilibratura. Infatti, ricordando i calcoli fatti al paragrafo 2.3.1 si vede che, noto il fattore di violazione di FDT, la risposta $R''(\omega)$ diventa una funzione di quest'ultimo e di $C(t)$. Supponiamo allora che il fattore di violazione appartenga alla classe B del paragrafo 1.4.2:

$$\frac{1}{T_{eff}(t)} = \theta(t_d - t) \frac{1}{T_{eff}} + \theta(t - t_d) \frac{1}{T}, \quad t > 0, \quad (3.24)$$

dove t_d è il “tempo di distacco” che corrisponde al q_d definito in (1.69). Per farci un'idea, possiamo calcolare analiticamente gli integrali se $C(t) = C(0)e^{-t/\tau_\alpha}$; si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{1}{T(\omega)} &= \frac{1}{T} + \left(\frac{1}{T_{eff}} - \frac{1}{T} \right) e^{-t_d/\tau_\alpha} [\cos(\omega t_d) + \frac{1}{\omega \tau_\alpha} \sin(\omega t_d)], \\ \lambda^2 \tau_c(\omega) &= \frac{4T(\omega)}{\omega^2 C(\omega)} = \frac{2}{C(0)} T(\omega) \frac{1 + \omega^2 \tau_\alpha^2}{\omega^2 \tau_\alpha}, \end{aligned} \quad (3.25)$$

Queste espressioni contengono t_d come unico parametro libero se assumiamo che la T_{eff} determinata al paragrafo precedente sia quella che compare nel fattore di violazione anche di questa osservabile; questa assunzione sembra valida almeno per questo tipo di sistemi [35]. Allora si potrebbe determinare anche t_d dalla figura 3.9: si ottiene $t_d \in [1, 10]$, che è un valore ragionevole, dal momento che fornirebbe un $q_d = C(t_d)/C(0) \in [0.75, 0.97]$, valore abbastanza simile a quelli disponibili in letteratura. Tuttavia si vede facilmente che per $\omega \rightarrow \infty$ si ha

$$\frac{1}{T(\omega)} \sim \frac{1}{T} + \left(\frac{1}{T_{eff}} - \frac{1}{T} \right) q_d \cos(\omega t_d), \quad (3.26)$$

per cui si hanno delle oscillazioni della temperatura letta dall'oscillatore che non si smorzano per $\omega \rightarrow \infty$. Questo risultato è molto strano e soprattutto appare inconsistente con i dati riportati in figura 3.10. Per cercare di eliminare le oscillazioni si è resa più dolce la transizione da T_{eff} a T nella (3.24); si è quindi inserita una interpolazione con un polinomio di terzo grado in modo da ottenere una funzione C^1 ; indichiamo con Δt_d l'ampiezza del raccordo intorno a t_d . Tuttavia la forma di $T(\omega)$ ottenuta sotto queste ipotesi non è particolarmente sensibile alla larghezza Δt_d ; infatti il termine che corrisponde all'integrale nell'intervallo di raccordo è praticamente nullo a tutte le frequenze rispetto agli altri contributi al numeratore della (2.64). Abbiamo quindi cercato di ottimizzare l'unico parametro rilevante, t_d , fissando $\Delta t_d = t_d/10$. Purtroppo un *fit* dei punti sperimentali è impossibile; infatti:

◊ La curva $\tau_c(\omega)$ non è particolarmente sensibile ai dettagli del fattore di violazione; il contributo dominante nell'andamento di τ_c è dettato da $C(\omega)$.

◊ I dati di $T(\omega)$ non sembrano adattarsi bene all'andamento qualitativo che si ottiene da un fattore di violazione del tipo (3.24).

Si trova comunque per tentativi successivi che il valore ottimale è $t_d \sim 2$. Questo valore è nell'intervallo aspettato $t_d \in [1, 10]$, ma l'accordo con i dati non è molto buono, come si vede in figura 3.10.

2RSB

La forma della curva sembra suggerire l'esistenza di una regione intermedia in ω in cui la temperatura letta dall'oscillatore è dell'ordine di 0.27. Si è provato allora ad interpolare i dati con due funzioni simili a gradini; si trova che l'accordo è migliore per una forma del tipo

$$T(\omega) \sim T_{eff} - (T_{eff} - T_?)f(\omega t_1) - (T_? - T)f(\omega t_2) , \quad (3.27)$$

dove $f(x)$ è una qualche funzione tale che $f(0) = 1$ e $f(\infty) = 0$; indipendentemente dalla forma di $f(x)$ si trova $t_1 \sim 0.3$, $t_2 \sim 40$ e $T_? \sim 0.27$. Si può allora ipotizzare un fattore di violazione del tipo

$$\frac{1}{T_{eff}(t)} = \theta(t_1 - t)\frac{1}{T_{eff}} + [\theta(t - t_1) - \theta(t - t_2)]\frac{1}{T_?} + \theta(t - t_2)\frac{1}{T} , \quad (3.28)$$

fissando $T_? = 0.27$, $t_1 = 0.3$ e $t_2 = 40$; i risultati per $T(\omega)$ e $\tau_c(\omega)$ sono riportati in figura 3.10; si osserva un migliore accordo con i dati sperimentali. Purtroppo i dati di fluttuazione-dissipazione riportati in figura 3.9 sono troppo rumorosi nella regione $t \in [0.3, 40]$ per verificare l'eventuale presenza di una regione temporale intermedia corrispondente a una terza temperatura. Una situazione del genere si vede in figura 3.8, che corrisponde però a delle misure probabilmente fortemente influenzate da effetti di volume finito e che danno comunque risultati inconsistenti per T_{eff} . Per chiarire questo punto saranno necessarie ulteriori indagini.

Conclusioni

In questo paragrafo quindi abbiamo completato il programma iniziale; in particolare:

◊ Abbiamo confrontato la temperatura letta dall'oscillatore con quella ottenuta tramite le misure di fluttuazione-dissipazione; il risultato è che le due temperature effettive sono consistenti.

◊ Abbiamo verificato la previsione teorica sul tempo di equilibratura, in particolare le (3.2) e (2.28).

◊ Troviamo però che un fattore di violazione a due sole temperature (1RSB) non sembra sufficiente a rappresentare i dati. Sembra necessaria l'introduzione di una temperatura intermedia per descrivere correttamente la transizione da $T(\omega) = T$ a $T(\omega) = T_{eff}$.

◊ Sembra però che il tempo di equilibratura τ_c sia molto maggiore del tempo tipico di decadimento della funzione di correlazione; questo potrebbe essere un ostacolo per l'applicazione di questo metodo a sistemi che invecchiano durante la misura.

Questo metodo di misurazione della temperatura effettiva, che abbiamo quindi provato con successo, è abbastanza economico in termini di tempo di calcolo; infatti le misure con l'oscillatore hanno richiesto un tempo molto minore delle corrispondenti misure di fluttuazione-dissipazione. Inoltre l'oscillatore sembra più affidabile, dal momento che la regione di tempi intermedi non è accessibile alle misure di fluttuazione-dissipazione a causa del rumore eccessivo. Tuttavia questo metodo dovrebbe trovare principalmente applicazione in ambito

sperimentale; la seconda parte di questa tesi consiste quindi nella progettazione di una cella per misure sotto *shear* destinata, in prospettiva, a misure analoghe a quelle numeriche descritte in questo capitolo.

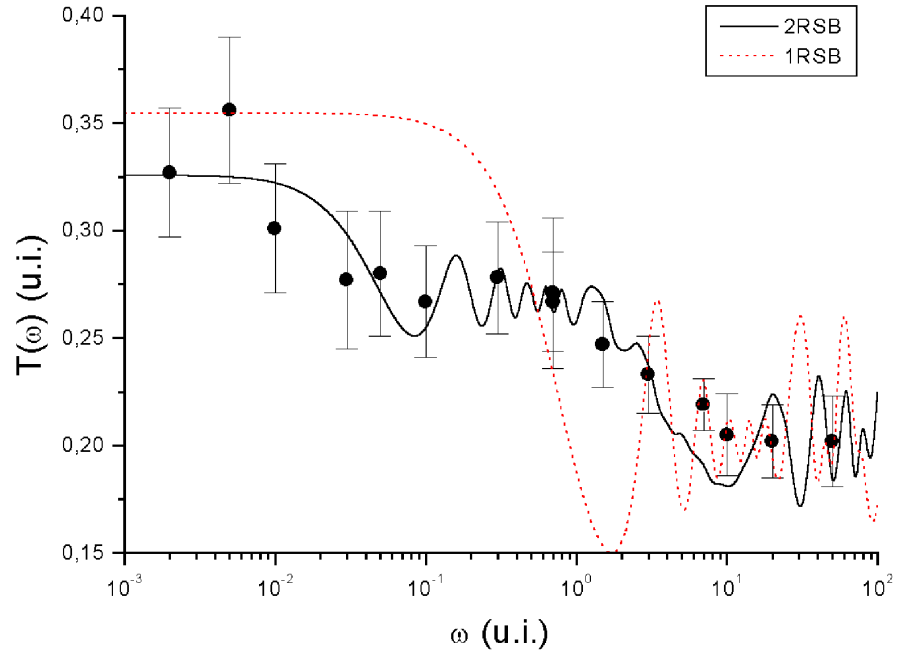
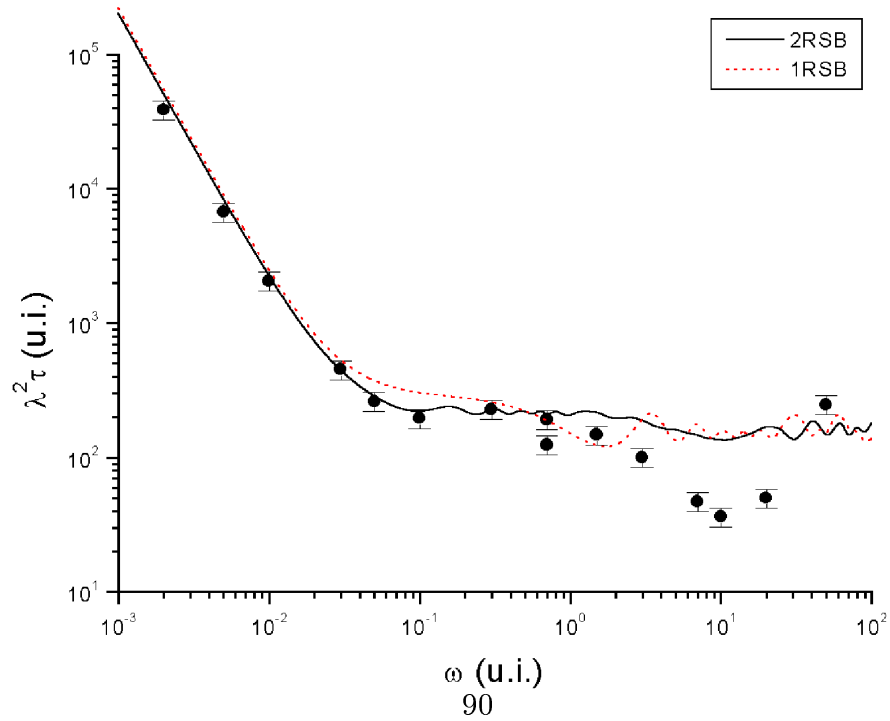


Figura 3.10: Temperatura letta dall'oscillatore e relativo tempo di equilibratura in funzione della frequenza. La linea tratteggiata corrisponde al fattore di violazione (3.24), quella continua a (3.28). I due punti in $\omega = 0.7$ corrispondono a uno o due oscillatori accoppiati al sistema.



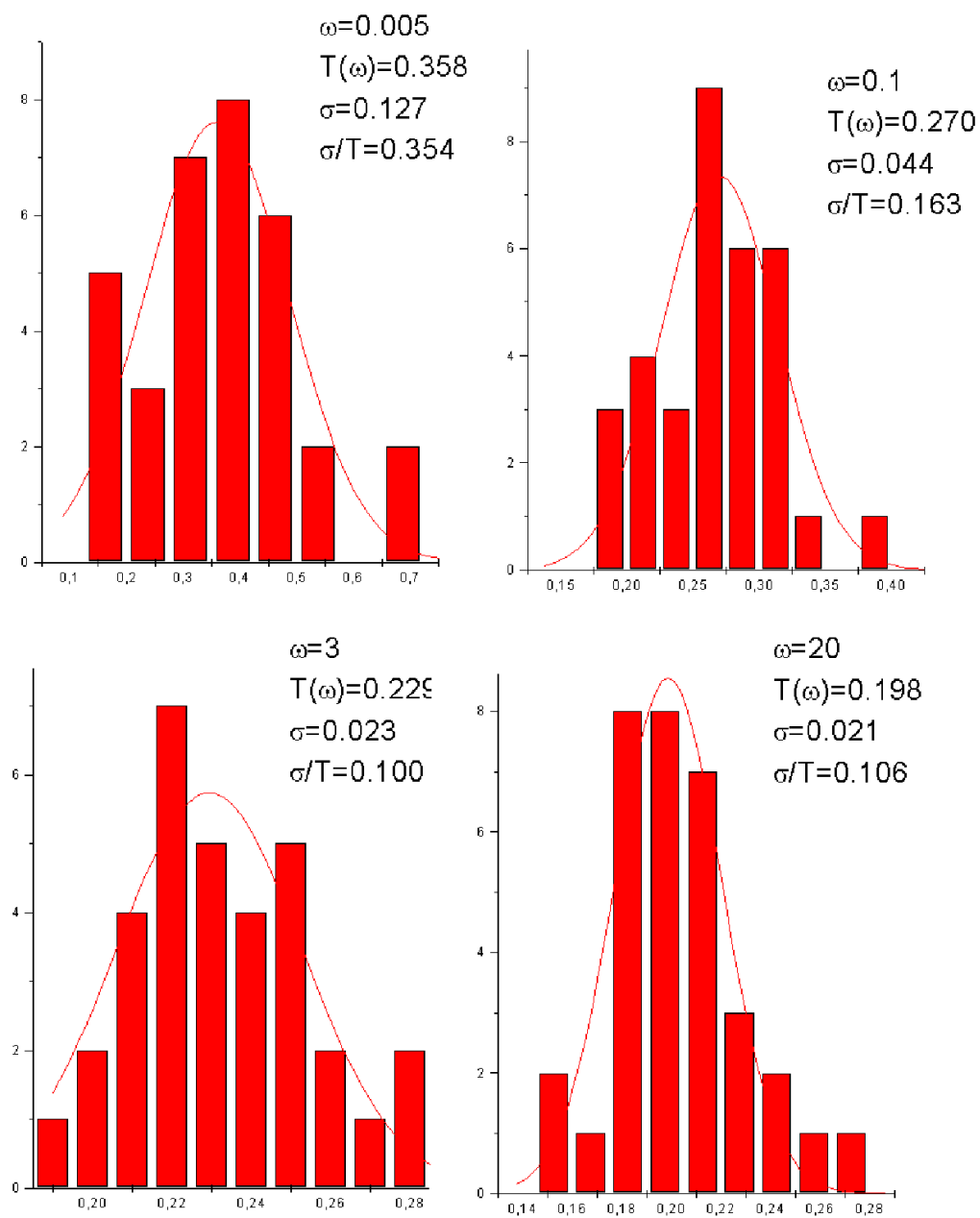


Figura 3.11: Distribuzioni delle temperature lette dai singoli oscillatori per alcune frequenze; la distribuzione diventa più piccata alle alte frequenze.

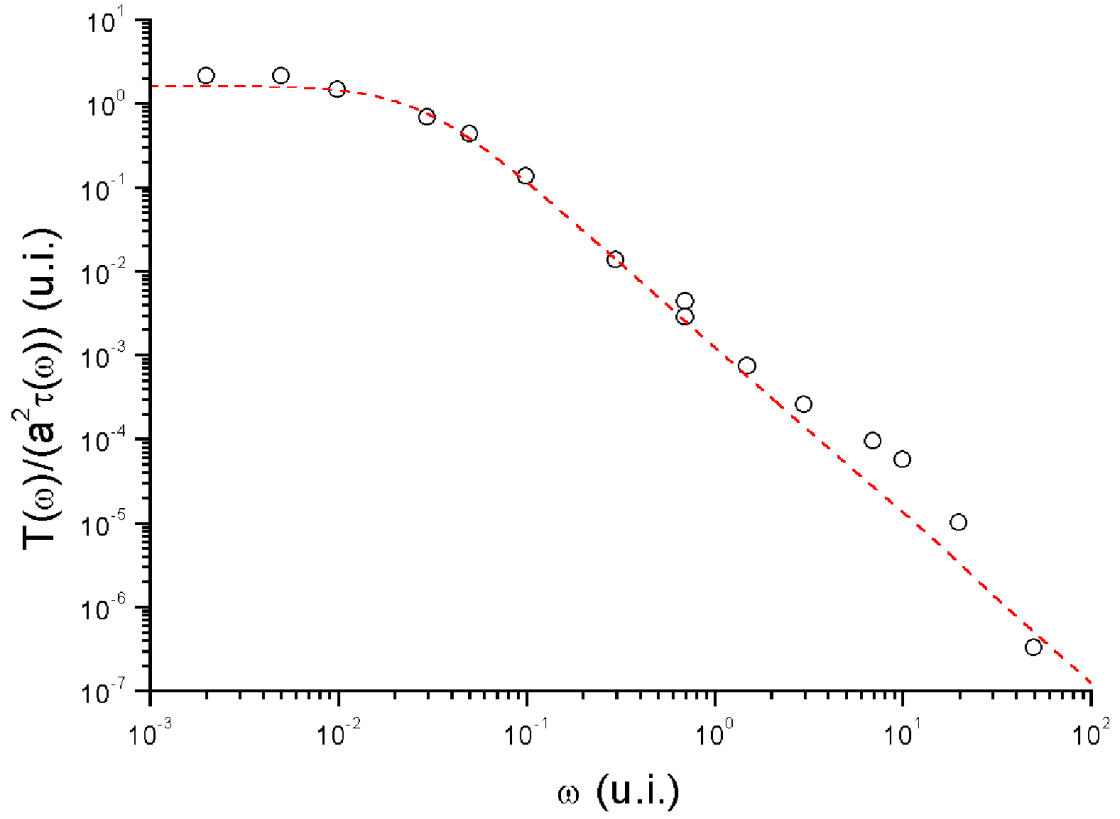


Figura 3.12: Controllo della (3.23). L'accordo è buono su ben 7 decadi. La “gobba” intorno a $\omega = 10$ non viene riprodotta dal modello, e questo effetto impedisce di descrivere la regione ad alta frequenza nel $\tau_c(\omega)$, che è molto sensibile ai dettagli della funzione di correlazione, come si osserva in figura 3.10.

Capitolo 4

Risultati sperimentali

Lo studio sperimentale di sistemi sottoposti a forze termodinamiche può essere fatto attraverso tecniche di diffusione della luce. La parte sperimentale di questa tesi consiste nella progettazione e realizzazione di una cella per misure di diffusione Brillouin in campioni sottoposti a uno *shear* uniforme. In questo modo è possibile ottenere da misure di fotocorrelazione la funzione di correlazione delle fluttuazioni di densità; questo dovrebbe permettere uno studio del comportamento del tempo di rilassamento strutturale del campione durante diversi protocolli sperimentali, in modo da acquisire elementi circa la validità della congettura formulata nel paragrafo 1.7.6, che gli stati termodinamici attraversati dal sistema durante l'invecchiamento (parametro di controllo t_w) siano in qualche modo collegati agli stati stazionari che si ottengono ponendo il sistema sotto *shear* (parametro di controllo γ). In questo capitolo diamo quindi, oltre a una breve introduzione alle tecniche di DLS (*Dynamic Light Scattering*), la descrizione del progetto e della realizzazione della cella, la descrizione del campione e alcuni risultati preliminari. In conclusione presentiamo alcune prospettive di sviluppo: in particolare la possibilità di misurare la funzione di risposta corrispondente attraverso la tecnica ISTS (*Impulse Stimulated Thermal Scattering*) e la possibilità di accoppiare un oscillatore armonico al sistema attraverso tecniche di confinamento di particelle browniane nel campione.

4.1 Diffusione della luce

Mostriamo brevemente in questo paragrafo come è possibile ricavare la funzione di correlazione delle fluttuazioni di densità

$$F(q; t, t') = \langle \rho_q(t) \rho_{-q}(t') \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle e^{iq \cdot (r_i(t) - r_j(t'))} \rangle \quad (4.1)$$

da misure di fotocorrelazione sulla luce diffusa dal campione. Consideriamo il mezzo come un continuo [57, 59] di costante dielettrica ε e di permeabilità magnetica $\mu = 1$ (trascuriamo quindi le proprietà magnetiche); l'approccio macroscopico è valido perché la lunghezza d'onda

della luce incidente (~ 500 nm) è molto maggiore delle distanze tra gli oggetti responsabili della diffusione (~ 1 nm per sostanze monoatomiche, ~ 50 nm per il campione utilizzato in questa tesi). Un'altra condizione è che il fascio incidente sia sufficientemente intenso. Si possono quindi usare le equazioni di Maxwell nel mezzo [57]:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot B &= 0, & \nabla \times H &= \frac{1}{c} \frac{\partial D}{\partial t}, \\ \nabla \cdot D &= 0, & \nabla \times E &= -\frac{1}{c} \frac{\partial H}{\partial t}.\end{aligned}\tag{4.2}$$

Se $\mu = 1$ abbiamo $B = H$ e, utilizzando la relazione $D = \varepsilon E$ e supponendo ε costante, troviamo che nel mezzo si possono propagare onde con velocità $c/\sqrt{\varepsilon}$. Detto $n = \sqrt{\varepsilon}$ l'indice di rifrazione, osservando che la frequenza dell'onda deve essere continua sulla frontiera tra l'aria e il campione, si ha:

$$\frac{c}{n_{aria}} k_{aria} = \omega = \frac{c}{n_{mezzo}} k_{mezzo} \Rightarrow \lambda_{aria} = n \lambda_{mezzo},\tag{4.3}$$

dove n è l'indice di rifrazione relativo del campione rispetto all'aria. La geometria dell'esperimento definisce un volume di interazione dato dall'intersezione tra il fascio incidente e l'angolo sotteso dalla lente di raccolta; tale volume è limitato dalla lunghezza di coerenza trasversale del fascio, cioè la lunghezza su cui il campo incidente ha fase costante [59]. A questo punto separiamo il campo totale E, D, H in campo incidente E_i, D_i, H_i e campo diffuso E_s, D_s, H_s . Dal momento che sia il campo totale (ovviamente), sia il campo incidente (essendo un'onda piana) verificano le equazioni di Maxwell, anche il campo diffuso le verifica (per la linearità). Se nel volume di diffusione si ha una fluttuazione $\delta\hat{\varepsilon}$ (eventualmente anisotropa per cui $\delta\hat{\varepsilon}$ è un tensore) si può sviluppare il campo totale al primo ordine

$$D = (\varepsilon + \delta\hat{\varepsilon})E = \varepsilon E_i + \varepsilon E_s + \delta\hat{\varepsilon} E_i,\tag{4.4}$$

per cui

$$D_s = D - D_i = D - \varepsilon E_i = \varepsilon E_s + \delta\hat{\varepsilon} E_i.\tag{4.5}$$

Otteniamo dalle (4.2)

$$\nabla \times (\nabla \times E_s) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 D_s}{\partial t^2},\tag{4.6}$$

e sostituendo la (4.5)

$$\nabla^2 D_s - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 D_s}{\partial t^2} = -\nabla \times \nabla \times (\delta\hat{\varepsilon} E_i).\tag{4.7}$$

Introduciamo un vettore Π tale che $D_s = \nabla \times \nabla \times \Pi$; allora l'equazione per Π è

$$\nabla^2 \Pi - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \Pi}{\partial t^2} = -\delta\hat{\varepsilon} E_i,\tag{4.8}$$

e può essere facilmente risolta attraverso la funzione di Green dando come risultato

$$\Pi(R, t) = \int_V d^3 r \frac{\delta\hat{\varepsilon}(r, t') E_i(r, t')}{4\pi |r - R|},\tag{4.9}$$

dove V è il volume di interazione, $t' = t - (n/c)|R - r|$ è il tempo di ritardo, che tiene conto del tempo che impiega il segnale a propagarsi nel mezzo, e R è la posizione del rivelatore. A questo punto assumiamo che l'onda incidente sia monocromatica di frequenza ω_i

$$E_i(r, t) = E_0 \hat{e}_i e^{i(k_i \cdot r - \omega_i t)} , \quad (4.10)$$

con $|k_i| = (n/c)\omega_i$ e sostituiamo nella (4.9), sviluppando per $|R| \gg |r|$, con $t' \sim t - (n/c)(|R| - \hat{R} \cdot r)$:

$$\begin{aligned} \Pi(R, t) = & \frac{E_0}{4\pi|R|} \int_V d^3r \delta\hat{\varepsilon}(r, t') \hat{e}_i e^{i(k_i \cdot r - \omega_i t + \omega_i(n/c)|R| - (n/c)\omega_i \hat{R} \cdot r)} = \\ & \frac{E_0}{4\pi|R|} e^{i(k_f \cdot R - \omega_i t)} \int_V d^3r \delta\hat{\varepsilon}(r, t') \hat{e}_i e^{iq \cdot r} , \end{aligned} \quad (4.11)$$

dove abbiamo introdotto $k_f = (n/c)\omega_i \hat{R}$ e $q = k_i - k_f$. Osserviamo che è possibile sostituire nell'ultimo integrale t' con t . Infatti si ha

$$t - t' \sim (n/c)|R| = \frac{1}{\omega_i} |k_f| |R| \ll \frac{1}{\omega_i} , \quad (4.12)$$

dal momento che $|k_f| |R| \sim |R|/\lambda \ll 1$ (la distanza del rivelatore è molto maggiore della lunghezza d'onda della radiazione). Allora, poiché $1/\omega_i$ è il periodo di oscillazione della luce ($\sim 10^{-15} s$), e che $\delta\hat{\varepsilon}$ varia sui tempi tipici delle fluttuazioni di densità del mezzo ($\sim 10^{-13} s$), si potrà sostituire t' con t in $\delta\hat{\varepsilon}$, come anticipato. Si trova infine, riutilizzando la definizione $D_s = \nabla \times \nabla \times \Pi$, all'ordine $1/|R|$:

$$E_s(R, t) = D_s(R, t) = \frac{E_0}{4\pi|R|} e^{i(k_f \cdot R - \omega_i t)} [k_f \times k_f \times (\delta\hat{\varepsilon}(-q, t) \hat{e}_i)] , \quad (4.13)$$

supponendo che il rivelatore si trovi immerso in un mezzo di costante dielettrica 1. Se il rivelatore è in grado di selezionare una certa polarizzazione \hat{e}_f si avrà, utilizzando $\hat{e}_f \cdot k_f = 0$ per calcolare i prodotti vettoriali

$$\begin{aligned} \hat{e}_f \cdot [k_f \times k_f \times \delta\hat{\varepsilon}(-q, t) \hat{e}_i] &= -k_f^2 \delta\varepsilon_{if}(-q, t) , \\ E_{riv}(q, t) = \hat{e}_f \cdot E_s(R, t) &= \frac{-k_f^2 E_0}{4\pi|R|} e^{i(k_f \cdot R - \omega_i t)} \delta\varepsilon_{if}(-q, t) , \end{aligned} \quad (4.14)$$

dove $\delta\varepsilon_{if} = \hat{e}_f \cdot \delta\hat{\varepsilon} \hat{e}_i$. Si trova quindi che il campo diffuso è proporzionale alla componente $-q$ di Fourier delle fluttuazioni della costante dielettrica. Si può quindi calcolare la funzione di autocorrelazione del campo diffuso

$$I(q; t, t') = \langle E_{riv}(q, t) E_{riv}^*(q, t') \rangle = \frac{k_f^4 I_0}{16\pi^2 R^2} \langle \delta\varepsilon_{if}(-q, t) \delta\varepsilon_{if}(-q, t') \rangle e^{-i\omega_i(t-t')} , \quad (4.15)$$

e la densità spettrale (supponiamo adesso il sistema all'equilibrio per cui $I(q; t, t') = I(q; t - t')$):

$$I(q; \omega_f) = \int_{-\infty}^{\infty} dt I(q; t) e^{i\omega_f t} = A \int_{-\infty}^{\infty} dt < \delta\varepsilon_{if}(-q, t) \delta\varepsilon_{if}(-q, 0) > e^{i(\omega_f - \omega_i)t} = AI^\varepsilon(-q, \omega_f - \omega_i) . \quad (4.16)$$

A questo punto, poiché stiamo lavorando nel “limite idrodinamico” (lunghezza d'onda molto maggiore delle distanze interatomiche), possiamo considerare ε funzione di ρ e T in ogni volumetto (equilibrato) di materiale e quindi, trascurando le fluttuazioni anisotrope dovute ai gradi di libertà orientazionali delle molecole

$$\delta\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\delta\rho + \frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\delta T . \quad (4.17)$$

La dipendenza della costante dielettrica dalla temperatura è trascurabile. Si trova quindi

$$\delta\varepsilon(q, t) \propto \rho_q(t) \Rightarrow I(q; \omega_f) \propto S(-q, -\omega) , \quad (4.18)$$

dove $S(q, \omega)$ è la trasformata di Fourier di $F(q; t)$.

4.1.1 Bilancio dettagliato

La $I(q, \omega_f)$ è [59] l'intensità che leggerebbe un rivelatore posto dietro un filtro di frequenza ω_f ; per cui si trova che la probabilità che un fotone incidente di momento k_i e frequenza ω_i venga diffuso a momento k_f e frequenza ω_f è proporzionale a $I^\varepsilon(-q, -\omega)$ dove $q = k_i - k_f$ e $\omega = \omega_i - \omega_f$. Questo processo corrisponde all'assorbimento o alla creazione di un “fonone dielettrico” da parte del fotone incidente per ω negativo o positivo rispettivamente. Osserviamo che dal momento che il calcolo è fatto classicamente i due processi hanno la stessa probabilità, perché la funzione di correlazione è pari in ω ; questo però implicherebbe l'impossibilità di equilibrare radiazione e materia. L'effetto si può correggere quantisticamente utilizzando la *condizione KMS* (1.23); infatti si ha, per $\omega > 0$

$$\frac{P_{creazione}}{P_{assorbimento}} = \frac{S(q, -\omega)}{S(q, \omega)} = e^{\beta\hbar\omega} . \quad (4.19)$$

Questa formula può essere ricavata in un modo più diretto: se supponiamo infatti che le fluttuazioni della costante dielettrica (“fononi dielettrici”) siano quantizzate, abbiamo che l'assorbimento sarà dovuto a un termine di interazione del tipo $a_{k_i} b_{-q} a_{k_f}^+$ mentre la creazione a un termine $a_{k_i} b_q^+ a_{k_f}^+$, dove a_k è l'operatore di distruzione dei fotoni e b_k quello dei fononi. Se calcoliamo l'elemento di matrice di questi oggetti tra gli stati $|k_i > |n_{-q} >$ e $< k_f | < n_{-q} - 1 |$ o $|k_i > |n_q >$ e $< k_f | < n_q + 1 |$ rispettivamente abbiamo, ricordando che

$$\begin{aligned} P_{assorbimento} &\propto | < n_{-q} - 1 | b_{-q} | n_{-q} > |^2 = n_{-q} , \\ P_{creazione} &\propto | < n_q + 1 | b_q^+ | n_q > |^2 = n_q + 1 , \end{aligned} \quad (4.20)$$

e utilizzando la simmetria per scambio $q \rightarrow -q$,

$$\frac{P_{creazione}}{P_{assorbimento}} = \frac{n_q + 1}{n_q} . \quad (4.21)$$

Se il sistema è all'equilibrio si ha $n_q = 1/(e^{\beta\hbar\omega_q} - 1)$ per cui si riottiene facilmente la (4.19), almeno per $\omega = \omega_q$.

4.1.2 Tecniche sperimentali

Il segnale proveniente dal campione può essere analizzato in diversi modi [59]; diamo qui alcuni esempi.

Un primo metodo, già accennato precedentemente, è quello di anteporre al rivelatore un filtro in frequenza; in questo modo l'intensità letta dal rivelatore è proporzionale a $I(q, \omega_f)$ e quindi a $S(q, \omega)$.

Un altro metodo consiste nel far incidere la luce diffusa su un fototubo e registrare il segnale di corrente prodotto in uscita. Il segnale è quindi proporzionale all'intensità del campo diffuso $I(t) = |E_{riv}(t)|^2$. Introduciamo allora la funzione di autocorrelazione dell'intensità $I_2(t) = \langle I(t)I(0) \rangle$ e la funzione di autocorrelazione del campo $I_1(t) = \langle E_{riv}(t)E_{riv}^*(0) \rangle$. Se si suppone che il volume di scattering contenga parecchi volumi di correlazione del campione (quindi se si è lontani da punti critici o altre situazioni in cui si hanno lunghezze di correlazione particolarmente grandi) si può supporre che il segnale ottenuto E_{riv} sia composto dalla somma di tutti i segnali provenienti dalle varie regioni indipendenti. Per cui, usando il teorema del limite centrale, il segnale E_{riv} sarà una variabile Gaussiana. Si può allora mostrare che

$$I_2(t) = |I_1(0)|^2 + |I_1(t)|^2 . \quad (4.22)$$

Quindi la I_2 è proporzionale (sottratta una base costante) al modulo quadro della $F(q; t)$ definita in (4.1).

Citiamo infine la possibilità di mescolare il segnale diffuso con una parte dell'onda incidente; si calcola di nuovo la I_2 e si può mostrare, assumendo che l'onda incidente sia molto più intensa del segnale, che

$$I_2(t) = A + B \text{Re} I_1(t) , \quad (4.23)$$

dove A e B sono due costanti. Questo metodo è detto “eterodino”; in questa tesi viene invece utilizzato il secondo metodo descritto, detto “omodino”.

4.2 Realizzazione di una cella per misure sotto shear

Uno degli obiettivi di questa tesi è la progettazione e realizzazione di una cella per misure di fotocorrelazione su un sistema sottoposto a uno *shear*. La fase di progettazione è cominciata nel marzo 2001 e la realizzazione è stata avviata a maggio dello stesso anno; purtroppo alcuni inconvenienti tecnici non hanno permesso, entro i tempi tipici di una tesi (\sim un anno), di

ottenere qualcosa di più di alcuni risultati preliminari che saranno presentati nei prossimi paragrafi. Le principali caratteristiche richieste durante la progettazione sono:

- ◊ Buona tenuta per campioni con viscosità maggiore o uguale a quella dell'acqua ($\sim 10^{-3}$ Pas).
- ◊ Possibilità di imporre uno *shear rate* variabile con continuità fino a un valore massimo di 10^3 Hz; questa scelta è stata dettata dalle caratteristiche dei campioni disponibili e verrà giustificata nel paragrafo 4.3.
- ◊ La possibilità di incidere con il fascio laser ad un angolo variabile in modo da poter utilizzare differenti geometrie.
- ◊ La necessità di evitare, per quanto possibile, turbolenze “spurie”, dovute cioè alla geometria del sistema e non all'elevato valore dello *shear rate*.

Il progetto della cella è riportato in figura 4.1; diamo una breve descrizione della parte ottica e della parte meccanica.

4.2.1 La parte meccanica

La parte meccanica consiste in un guscio in ottone ghiacciato (A) contenente la sede per i cuscinetti (B) che sorreggono l'albero di trasmissione (C) solidale con un cilindro dello stesso materiale che serve da sede per uno specchio (D) di diametro 10 cm. La tenuta dal lato dei cuscinetti viene assicurata da delle guarnizioni in gomma per alberi motori (E) reperibili in commercio, che si sono rivelate altamente efficienti per viscosità superiori a quella dell'acqua, come richiesto in sede di progetto. La cella è chiusa dal lato anteriore da una finestra ottica (F) di 15 cm di diametro tenuta a battuta contro un “oring” da una flangia (G), sempre di ottone ghiacciato; la tenuta è assicurata dall'oring mentre è possibile regolare l'allineamento della finestra con lo specchio agendo sulle tre viti che tengono a battuta la finestra sull'oring e sfruttando la leggera deformazione di quest'ultimo. La distanza h tra lo specchio e la finestra può essere variata sostituendo la flangia (H) contenente la sede dell'oring su cui poggia la finestra. Sono state realizzate flange che permettono di variare h tra 1 e 7 mm. La cella dispone infine di un sistema di raffreddamento costituito da un canale (I) in cui può scorrere il liquido proveniente da un termostato e di due fori per il carico del campione nella parte superiore. Il termostato non deve essere particolarmente efficiente perché la sua unica funzione è di smaltire il calore prodotto nella zona dei cuscinetti, mentre la regolazione della temperatura nella zona del campione non è stata prevista a causa delle caratteristiche del sistema che si prevede di utilizzare, che non è molto sensibile alle variazioni di temperatura. La regione interessante è ovviamente quella tra la finestra (F) e lo specchio (D), dove il campione può essere studiato con tecniche di diffusione della luce. Lo *shear rate* nella regione in questione è dato da

$$\gamma(r) = \frac{\omega r}{h} , \quad (4.24)$$

dove r è la distanza dall'asse di rotazione e h la distanza tra la finestra e lo specchio. Dal momento che la frequenza massima di rotazione è di 100 Hz, lo *shear rate* massimo è pari a circa 10^4 Hz, utilizzando lo spessore minimo $h = 1$ mm e tenendo conto che $r = 2.5$ cm è la

distanza massima dall'asse di rotazione utilizzabile (a distanze maggiori è difficile incidere con il laser e possono iniziare a diventare importanti effetti di bordo). In ogni caso il valore massimo raggiungibile è superiore a quello richiesto in sede di progetto.

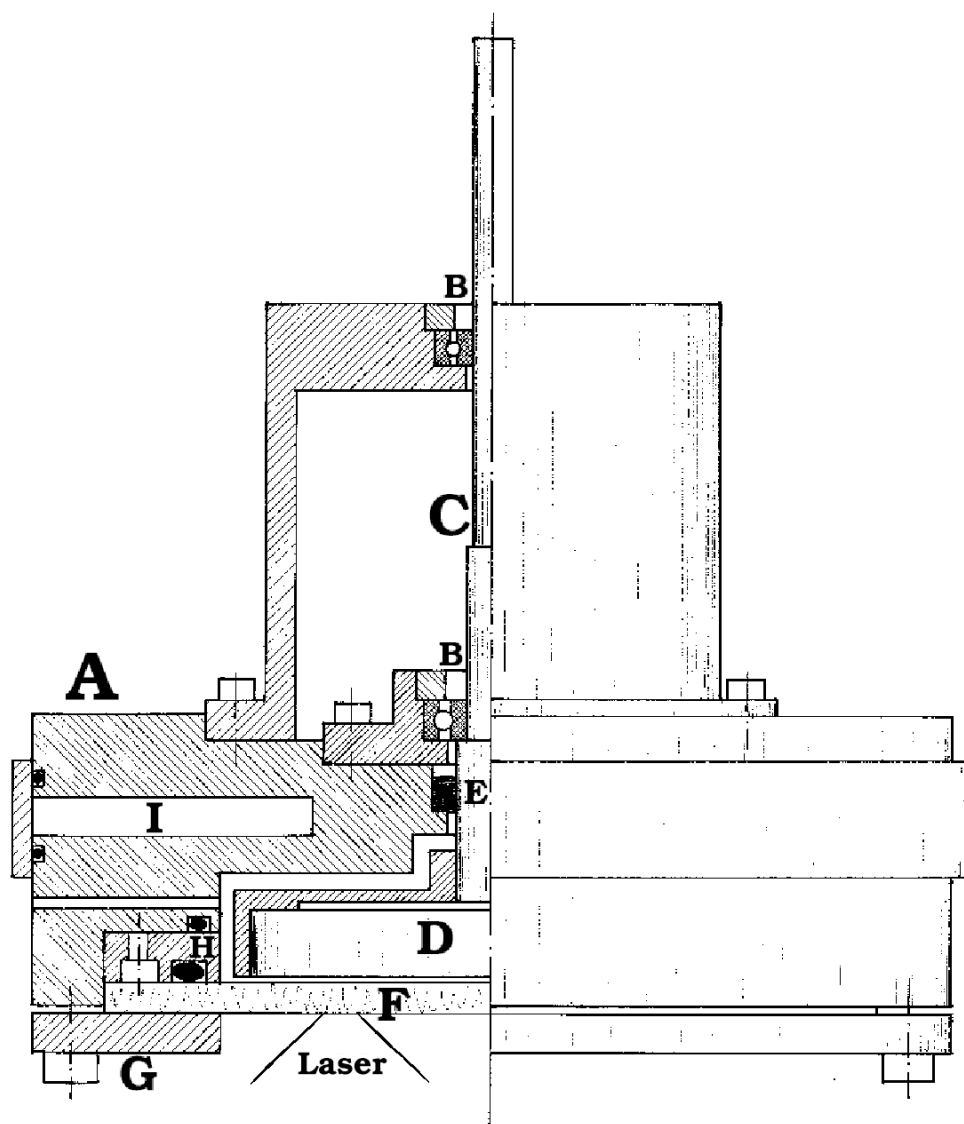


Figura 4.1: Il progetto della cella.

4.2.2 Turbolenza

Per evitare l'introduzione di turbolenze indesiderate si è cercato di minimizzare il numero di lunghezze caratteristiche presenti nella geometria del sistema; in particolare si è cercato di rendere ovunque uguali le distanze tra il bordo esterno e quello interno della zona dove si

trova il campione e i raggi di curvatura degli angoli introdotti. In questo modo è sufficiente valutare pochi numeri di Reynolds per tenere conto della geometria della cella. Si è cercato di dimensionare la cella in modo da rendere il più piccoli possibile questi numeri di Reynolds mantenendo il valore massimo di *shear rate* richiesto. Gli effetti di turbolenza sono stati valutati sull'acqua e sulla laponite; per l'acqua si ha $\eta = 10^{-3}$ Pas, mentre per la laponite la viscosità varia con lo *shear rate* tra 10^3 e 10^{-2} Pas (vedi figura 4.2). Principalmente bisogna tener conto dell'instabilità di Taylor [58] presente nei bordi esterni e dovuta alla rotazione del cilindro interno rispetto a quello esterno e dell'instabilità del flusso di Poiseuille in tutte le zone in cui il movimento del fluido è approssimabile come scorrimento tra due pareti piane (in particolare tra lo specchio e la finestra e nella parte posteriore). Per l'instabilità di Taylor la condizione di stabilità è data da [58]

$$R_T < R_{cr} = 41.3 \sqrt{\frac{R}{d}} , \quad (4.25)$$

dove il numero di Reynolds R è dato da

$$R_T = \frac{d\omega R}{\nu} = \frac{\gamma(R)hd}{\nu} , \quad (4.26)$$

con R raggio del cilindro interno, d spessore tra i due cilindri, $\nu = \eta/\rho$ viscosità dinamica del campione e ω frequenza di rotazione del cilindro interno, e ovviamente $d \ll R$. Per ridurre i numeri di Reynolds indipendenti la distanza tra i due cilindri è stata scelta dell'ordine dello spessore tra specchio e finestra. E' chiaro che questo tipo di instabilità non riguarda il flusso di Poiseuille sulle parti anteriore e posteriore della cella (che può essere pensato come $R \rightarrow \infty$, $\omega R = \text{cost.}$) ma solo le parti laterali. Tuttavia [58] anche il flusso di Poiseuille diventa instabile; in questo caso il numero di Reynolds è dato da

$$R_P = \frac{2\bar{u}h}{\nu} = \frac{\gamma(r)h^2}{\nu} , \quad (4.27)$$

dove \bar{u} è la velocità media e γ , come al solito, lo *shear rate*, che dipende dalla distanza r dall'asse di rotazione secondo la (4.24). In questo caso la turbolenza si sviluppa, secondo [58], per $R_P \sim 2000$. Tutte le altre fonti di turbolenza (spigoli) sono state trascurate, e si è cercato di ridurre l'effetto imponendo un raggio di curvatura pari a d . Stimando R_P col suo valore massimo assunto in $r = R$, i due numeri di Reynolds diventano dello stesso ordine e le due condizioni diventano

$$\begin{aligned} R_P &<< 2000 , \\ R_T &< 41.3 \sqrt{\frac{R}{d}} . \end{aligned} \quad (4.28)$$

Dal momento che si ha $R = 5$ cm e $d = 5$ mm, appare evidente che la seconda condizione è molto più forte della prima. Conviene poi riportare la condizione sulla viscosità η dal

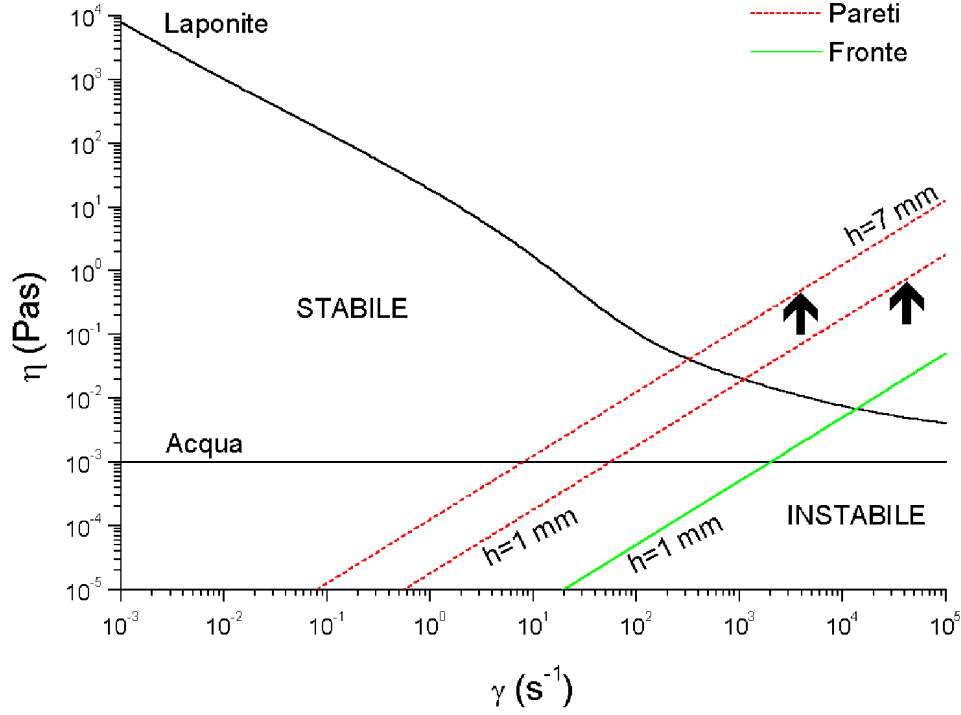


Figura 4.2: Stabilità della laponite e dell'acqua rispetto alla turbolenza. Le curve continue rappresentano la viscosità dell'acqua e della laponite; le curve tratteggiate sono le frontiere della regione di instabilità di Taylor per due diversi valori di h ; la linea continua è invece la frontiera per l'instabilità del flusso di Poiseuille nella parte frontale. Le frecce indicano il corrispondente valore massimo di γ .

momento che non si ha una espressione analitica per $\eta(\gamma)$ nel caso della laponite. Le due condizioni diventano

$$\begin{aligned} \eta(\gamma) &> \frac{h^2 \gamma \rho}{2000} , \\ \eta(\gamma) &> \frac{d^{3/2} h \gamma \rho}{41.3 \sqrt{R}} . \end{aligned} \quad (4.29)$$

In figura 4.2 sono riportate le regioni di stabilità in funzione di $\gamma(R)$ per due diversi valori di h (dove $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$ è la densità dell'acqua e quindi anche della soluzione di laponite, e $R = 5 \text{ cm}$). Gli effetti di turbolenza sono stati effettivamente osservati durante le prime prove con l'acqua: si osserva un brusco aumento del surriscaldamento nella zona del campione

superando un certo valore di *shear rate*. Con la laponite invece non sembra si arrivi nella zona di instabilità. Tuttavia risultati quantitativi non sono ancora disponibili.

4.2.3 Diffusione della luce: geometria e allineamento

La parte di progetto relativa alla diffusione della luce ha tenuto conto principalmente di tre aspetti:

- ◊ La necessità di avere un metodo efficace per allineare la finestra e lo specchio e per misurare la distanza tra di loro.
- ◊ Il fatto che lo specchio possa non essere perfettamente ortogonale all'asse di rotazione, per cui il segnale riflesso non risulta affidabile.
- ◊ La necessità di minimizzare la “fuga” di particelle dal volume di diffusione dovuta al flusso indotto dallo *shear*.

L'inserimento dello specchio nella parte rotante è stato previsto proprio per utilizzare il fascio riflesso dallo specchio per l'allineamento. In particolare:

- ◊ Utilizzando il fascio riflesso è possibile stimare la non ortogonalità dello specchio con l'asse di rotazione. L'angolo A (vedi figura 4.3) è risultato pari a circa 10^{-3} radianti, un valore che dovrebbe essere tollerabile. L'effetto si dovrebbe eventualmente poter correggere incollando più accuratamente lo specchio o inserendo uno spessore.
- ◊ L'allineamento della finestra con lo specchio viene fatto osservando i fasci riflessi dallo specchio e dalla finestra e controllandone il parallelismo.
- ◊ La distanza tra la finestra e lo specchio viene misurata osservando le frange di interferenza dei segnali riflessi quando si incide ortogonalmente con il laser.

Il problema principale è quello di tenere conto dell'effetto di “fuga” delle particelle dal volume di diffusione. Infatti il flusso di velocità (ortogonale al piano del laser in figura 4.3) indotto dallo *shear* trascina via il fluido dal volume di diffusione in un tempo dell'ordine di $1/\gamma$; questo causa una perdita di correlazione su scala $1/\gamma$ che deve essere il più possibile ridotta dal momento che l'effetto di taglio delle funzioni di correlazione che si vuole cercare dovrebbe scalare come $1/\gamma^a$, con a compreso tra 0.5 e 1 [33]. L'idea è di focalizzare il fascio il più possibile vicino alla finestra: infatti ci si aspetta che l'effetto di taglio produca una decorrelazione esponenziale con un tempo di decadimento effettivo

$$\tau_{eff} \sim \min\left(\frac{C}{\gamma^a}, \frac{B}{\gamma z}\right), \quad (4.30)$$

dove il primo termine è l'effetto fisico che si vuole studiare, mentre il secondo è l'effetto “spurio”, che è inversamente proporzionale alla velocità del fluido. Appare chiaro se a è minore di 1 esiste una regione per γ piccolo in cui l'effetto fisico è dominante, definita da

$$\gamma^{1-a} << \frac{B}{Cz}, \quad (4.31)$$

che è tanto più grande quanto più z è piccolo. L'idea è quindi di raccogliere il segnale proveniente dalla regione vicino alla finestra (vedi figura 4.3). Citiamo infine la possibilità

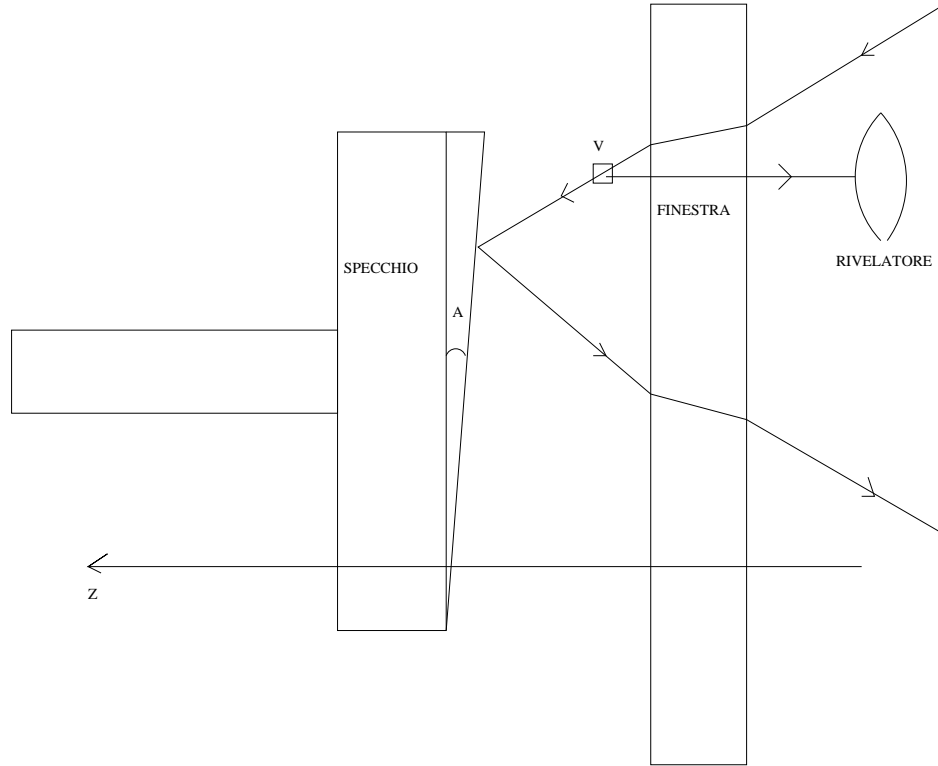


Figura 4.3: L'allineamento del sistema; il fascio laser incide sulla finestra e di qui sullo specchio. L'angolo A è dovuto al non perfetto posizionamento dello specchio: V è il volume di scattering. Variando la posizione del rivelatore è possibile variare il valore di z in cui viene prelevato il segnale.

di stimare l'effetto indesiderato inserendo nella cella una soluzione di sferette di latex. Il coefficiente di diffusione delle sferette in presenza di *shear* può essere calcolato analiticamente [60], e non è molto sensibile alla presenza dello *shear*. Dunque l'effetto di taglio dovrebbe essere quasi interamente dovuto alla “fuga” delle particelle; poiché l'effetto non dipende dal campione presente nella cella, può essere stimato sulle sferette utilizzando poi la stima per conoscere il coefficiente B nella (4.31). Prove in questa direzione saranno effettuate prima possibile.

4.3 Il campione utilizzato

Il campione adatto per un esperimento di questo tipo deve essere in grado di raggiungere, a temperatura ambiente, tempi di rilassamento dell'ordine di 1 ms, in modo che il τ_α sia confrontabile con $1/\gamma$, o equivalentemente, deve presentare effetti di *shear thinning* a tem-

peratura ambiente per $\gamma < 10^4$ Hz. Come si vede in figura 4.2, la laponite presenta un forte effetto di *shear thinning* con la viscosità che decresce di 6 ordini di grandezza al variare di γ tra zero e il valore massimo raggiungibile nella cella. La laponite RD viene prodotta dalla Laporte Ltd.; si tratta di dischetti di diametro $2R = 30$ nm e spessore $h = 1$ nm, che vengono disciolti in soluzione acquosa a $pH = 10$. La concentrazione viene generalmente variata tra il 2% e il 5% in massa. La laponite è stata abbondantemente studiata in passato sia dal punto di vista sperimentale [61], con misure reologiche e di diffusione della luce, che da quello numerico e analitico [62]. Dal momento che i risultati ottenuti in questa tesi sono assolutamente preliminari è inutile addentrarsi in una analisi approfondita di quanto disponibile in letteratura; diamo quindi solo qualche accenno alle caratteristiche fondamentali del comportamento della laponite che sono state rilevanti durante la progettazione dell'esperimento.

Invecchiamento

I dischetti di laponite, posti in acqua, cedono ioni in soluzione e diventano carichi. La carica superficiale è positiva sulle facce del disco e negativa sul bordo, ed è pari, sulle facce, a $10^3 e$. L'interazione è dovuta al momento di quadrupolo perché la carica totale è nulla e il momento di dipolo è nullo per simmetria. I dischi quindi hanno una interazione $\propto 1/r^5$. L'interazione viene però schermata dagli ioni presenti in soluzione, per cui si ha un potenziale effettivo di Yukawa con una certa lunghezza di schermo che è dell'ordine di 30 nm a $pH = 10$. La concentrazione è in genere molto bassa (dell'ordine dell'1% in volume), ma se si tiene conto della nube di ioni che circonda il dischetto diventa dell'ordine delle concentrazioni in volume ($\sim 50\%$) a cui si osserva la presenza di fasi vetrose in sistemi di sfere dure. La laponite viene quindi usualmente preparata in soluzione acquosa a $pH = 10$; la soluzione viene poi agitata vigorosamente e filtrata in dei filtri Millipore Millex-AA da $0.8 \mu\text{m}$. In questo modo eventuali agglomerati di particelle dovuti all'interazione elettrostatica (che favorisce la formazione di strutture in cui le particelle si allineano in piani) vengono distrutti. Lo stato iniziale così ottenuto viene universalmente ritenuto riproducibile [61]. A partire da questo stato iniziale ("liquido") il sistema comincia a invecchiare portandosi verso uno stato più simile a un gel. La viscosità aumenta molto rapidamente. In particolare dalle misure reologiche si nota che le parti reali e immaginarie del modulo elastico, che corrispondono rispettivamente alla risposta "elastica" e "viscosa" [54], si intersecano dopo un certo tempo (vedi figura 4.4); il che vuol dire che dopo un certo tempo (che dipende molto dalla concentrazione e dal pH) il sistema è molto più simile a un solido che a un liquido. Le misure di fotocorrelazione indicano un rilassamento a due tempi [61]: il primo è legato al movimento diffusivo delle particelle nelle "gabbie" formate dalle loro vicine, non dipende dalla temperatura ed è esponenziale con $\tau_\beta \sim 1/q^2$; il secondo è legato al rilassamento strutturale e cresce rapidamente col tempo, consistentemente con l'aumento del modulo elastico. La laponite presenta quindi molte delle caratteristiche tipiche dei vetri strutturali. Bisogna però osservare che a causa delle forti interazioni elettrostatiche la temperatura non gioca alcun ruolo nel comportamento del sistema che a tutti gli effetti si trova a temperatura (vibrazionale) nulla ($T \ll \varepsilon$, dove ε è la scala di energia tipica delle interazioni). Tuttavia l'effetto della preparazione è quello di

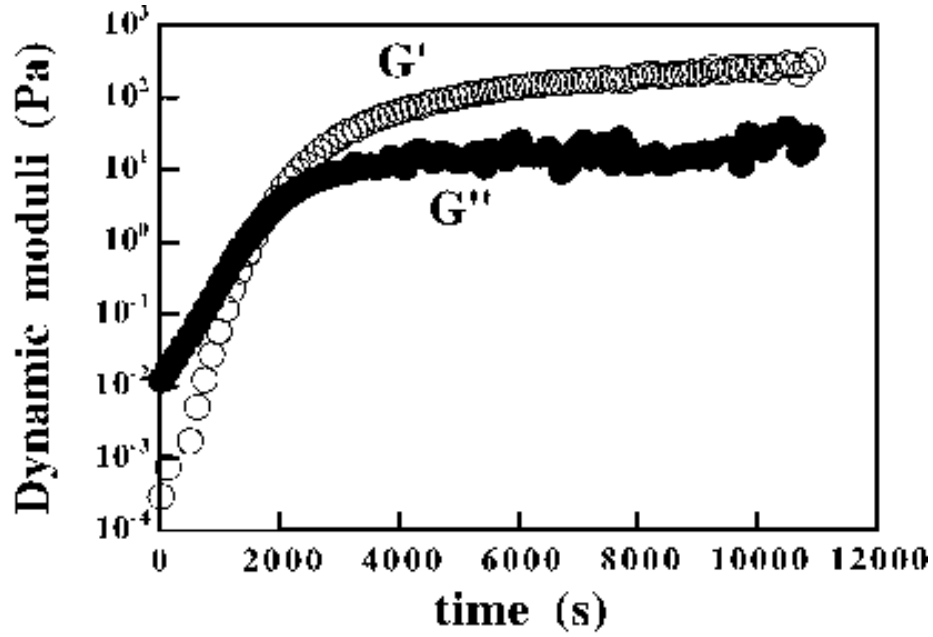


Figura 4.4: Moduli elastici della laponite in funzione del tempo (da [61]); a $t = 0$ il sistema è liquido e si ha $G' \ll G''$; durante l'invecchiamento G' aumenta, e a un certo punto i moduli si incrociano. A tempi lunghi si ha $G' \gg G''$ e il sistema si comporta come un solido.

forzare la struttura a portarsi in uno stato “fluido”, a partire dal quale si ha invecchiamento. Si può quindi pensare che la laponite subisca un processo di invecchiamento a temperatura vibrazionale ~ 0 a partire da una temperatura configurazionale molto alta, che scende poi progressivamente verso l'equilibrio; il tempo di rilassamento strutturale che corrisponde allo stato di “equilibrio” è in ogni caso molto maggiore delle scale sperimentali, per cui il sistema è di fatto sempre fuori equilibrio e il suo invecchiamento continua all'infinito. I parametri di controllo sperimentali sono quindi la concentrazione e il pH che fissano le scale di tempo dell'invecchiamento, e il tempo t_w a partire dal filtraggio (che corrisponde di fatto a un raffreddamento da $T = \infty$ a $T = 0$).

Shear thinning

Come abbiamo visto, ci si aspetta che gli effetti dovuti allo *shear* a una certa temperatura vibrazionale T siano rilevanti essenzialmente quando il tempo di rilassamento strutturale all'equilibrio a temperatura T è maggiore di $1/\gamma$. D'altra parte la laponite si trova sempre di fatto a $T = 0$ e quindi ha un tempo di rilassamento strutturale corrispondente all' “equilibrio” molto lungo (eventualmente infinito). Ci si aspetta perciò che gli effetti di *shear thinning*, così come tutti gli altri effetti dovuti allo *shear*, siano rilevanti in ogni caso. In effetti si osserva

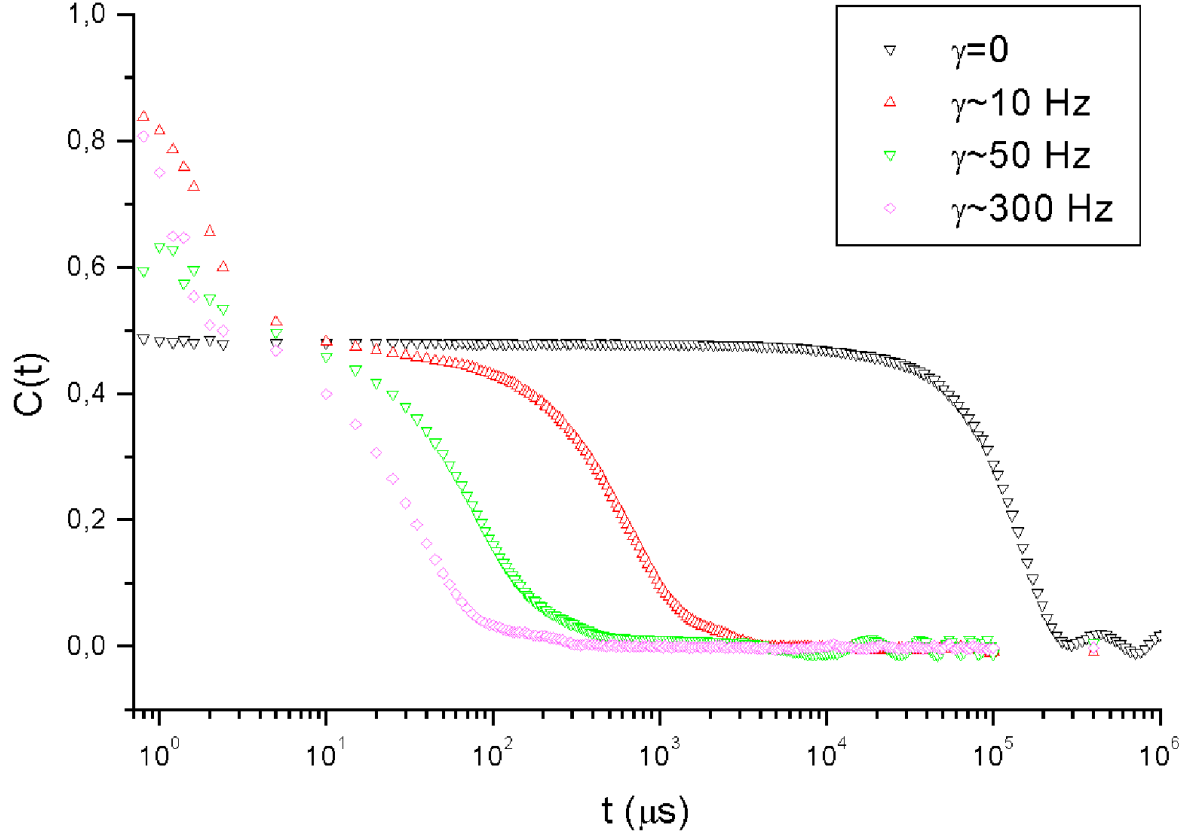


Figura 4.5: Funzioni di correlazione della laponite sotto *shear* misurate utilizzando la cella descritta nel testo; la normalizzazione è assolutamente arbitraria.

in figura 4.2 che la viscosità decresce aumentando lo *shear rate* già a valori di $\gamma \sim 10^{-3}$ Hz, che corrispondono a tempi dell'ordine di 10^3 s. La laponite è quindi un ottimo sistema su cui verificare le previsioni teoriche di [34, 35] e i risultati numerici ottenuti in questa tesi. Purtroppo sarà invece impossibile il confronto con risultati di equilibrio, dal momento che, come abbiamo visto, la laponite è sempre di fatto fuori equilibrio.

4.4 Risultati preliminari

A causa di alcune difficoltà logistiche è stato possibile in questa tesi compiere solamente alcune misure preliminari. I risultati sono riportati in figura 4.5. Le funzioni di correlazione sono state misurate a $\gamma = 0$ e a tre diversi valori di γ (~ 10 , ~ 50 , ~ 300 Hz) su un campione di laponite preparato a concentrazione del 2% in massa con la procedura già descritta. Si osserva come aspettato un decadimento più rapido della funzione di correlazione

aumentando γ . Purtroppo non è stato possibile stimare le correzioni dovute all'effetto di "fuga" delle particelle dal volume di diffusione discusso in precedenza. Sebbene le indicazioni siano incoraggianti (buona tenuta della cella, buona qualità del segnale, assenza di effetti imprevisti) i risultati sono ancora troppo incompleti per una discussione quantitativa.

4.5 Possibili sviluppi

In conclusione descriviamo alcuni possibili sviluppi, correlati ai risultati teorici e numerici ottenuti finora. In particolare vediamo come si può misurare la funzione di risposta coniugata alla funzione di correlazione $F(q; t)$, in modo da misurare la temperatura interna tramite il teorema di fluttuazione-dissipazione generalizzato, e come si può accoppiare un oscillatore armonico al sistema nel modo discusso precedentemente.

4.5.1 Misurazione della risposta tramite ISTS

La funzione di risposta può essere misurata tramite la tecnica ISTS *Impuse Stimulated Thermal Scattering*. La tecnica consiste nell'inviare sul campione due fasci laser infrarossi ottenuti per divisione da uno stesso fascio. I due fasci vengono fatti incidere a un certo angolo θ per un tempo breve δt . L'effetto di interferenza genera un reticolo con dei piani paralleli: si ha quindi una modulazione dell'intensità in una certa direzione con un certo vettore d'onda q . L'assorbimento del fascio da parte del campione genera un riscaldamento locale e si forma quindi un'onda di temperatura allo stesso q del reticolo: questa onda genera un gradiente di pressione nel campione che genera a sua volta un'onda di densità. A questo punto si manda un fascio laser nel visibile e se ne osserva la diffusione allo stesso q trasferito. Il segnale sarà proporzionale all'onda di densità innescata dal laser infrarosso e quindi alla funzione di risposta densità-densità, che è proprio la funzione di risposta coniugata alla $F(q; t)$. Infatti se δt è molto breve rispetto ai tempi tipici presenti nel campione si può pensare che il campo esterno sia una funzione delta di Dirac; per cui

$$\langle \rho_q(t) \rangle \propto \int_{-\infty}^t R_{\rho\rho}(t - t') \delta(t') = R_{\rho\rho}(t) . \quad (4.32)$$

Misure di questo tipo vengono svolte ad esempio nei laboratori del LENS di Firenze; la cella realizzata dovrebbe essere adatta alla geometria richiesta da questa tecnica.

4.5.2 Accoppiamento di un oscillatore armonico al sistema

Citiamo infine la possibilità di accoppiare un oscillatore armonico al sistema. Questa operazione è stata fatta in [63] inserendo il sistema in un condensatore facente parte di un circuito risonante LC . E' facile vedere che in queste condizioni l'accoppiamento è proprio del tipo descritto nel capitolo 2. I risultati ottenuti sono abbastanza incoraggianti sebbene ancora limitati dal rumore; inoltre una analisi dei tempi di equilibratura non è ancora disponibile

in letteratura. Un altro possibile meccanismo [35] è quello di immergere nel sistema delle particelle di massa molto maggiore di quella delle particelle del sistema. Queste particelle possono poi essere sottoposte a una forza elastica di richiamo attraverso tecniche di confinamento con laser e, osservando la stessa luce diffusa del laser utilizzato per il confinamento, si può misurare l'ampiezza delle oscillazioni. Tutto ciò potrebbe essere realizzato all'interno della cella descritta ed è in effetti uno dei prossimi obiettivi del progetto.

Conclusioni e ringraziamenti

Gli obiettivi di questo lavoro sono quindi stati in buona parte realizzati. In particolare è stata verificata l'affidabilità dell'oscillatore armonico come metodo per la misurazione della temperatura effettiva; inoltre la cella è stata realizzata e si hanno già buone indicazioni del suo corretto funzionamento. Sviluppi successivi saranno:

- ◊ La verifica numerica della utilità del teorema di fluttuazione per la misurazione della temperatura effettiva.
- ◊ L'inizio di un ciclo di misurazioni volte a caratterizzare le funzioni di correlazione nel sistema sottoposto allo *shear*.
- ◊ La verifica di fattibilità dei metodi proposti per la misurazione della funzione di risposta e per accoppiare un oscillatore al sistema.

La realizzazione di questo programma permetterà una caratterizzazione migliore dei vetri strutturali e del concetto di temperatura effettiva.

Ringraziamenti

Questo lavoro è stato svolto sotto la supervisione del prof. Giancarlo Ruocco, che mi ha seguito durante tutto il suo svolgimento con particolare costanza e interesse; tutti i risultati ottenuti sono dovuti principalmente alla sua indispensabile collaborazione.

I tecnici dell'officina meccanica mi hanno aiutato molto durante tutta la fase di progettazione e realizzazione della cella. Ringrazio in particolare Mario Pallagrossi per avermi fornito in tempi brevissimi tutte le indicazioni necessarie e il disegno del progetto riportato in figura 4.1.

La collaborazione con Barbara Ruzicka e Luca De Lorenzo è stata fondamentale per ottenere le misure preliminari riportate in figura 4.5.

Ho tratto molte utili indicazioni durante questo lavoro dalle discussioni che ho avuto con Luca Angelani, Roberto Di Leonardo, Margherita, Chantal, Emanuele e tutti i miei (numerosi) compagni di stanza. Ringrazio in particolare Luca Angelani per avermi suggerito l'utilizzo dell'osservabile $O_2(s)$, sbloccando una situazione che sembrava molto poco incoraggiante.

Ringrazio poi Barbara Coluzzi per avermi fornito il testo completo di [19], fondamentale per la stesura del paragrafo 1.5, e i proff. Leticia Cugliandolo, Francesco Sciortino, Giovanni Gallavotti e Giorgio Parisi per alcuni utili suggerimenti.

Un contributo essenziale è stato dato da Eleonora che mi ha portato da mangiare un giorno che avevo fame.

Questa tesi è la conclusione di quattro anni passati nel dipartimento. Il fatto che questi anni siano quattro e non di più è dovuto alla costante collaborazione con i miei compagni di corso, in particolare con Alessandro, Margherita, Dario e Simone, e alla validità e disponibilità dei docenti del corso di laurea, in particolare, in ordine cronologico, i proff. M.A.Pozio, G.Romani, S.Improta, G.Gallavotti, B.Scoppola, A.Pugliese, G.Organtini, E.Marinari e C.Castellani.

Bibliografia

- [1] A.Käurismäki, *Calamari Union*, Villealfa Filmproduction, 1984
- [2] G.Gallavotti, *Meccanica statistica*, Quaderno n. 50 del CNR
- [3] J.J.Sakurai, *Meccanica quantistica moderna*, Zanichelli
- [4] G.Parisi, *Statistical Field Theory*, Perseus Books
- [5] C.J.Thompson, *Mathematical statistical mechanics*, Princeton University Press
- [6] A.A.Abrikosov, L.P.Gorkov, I.E.Dzyaloshinski, *Methods of quantum field theory in statistical physics*, Dover
- [7] J.Kurchan, cond-mat/0011110
- [8] S.R.Elliott, *Physics of amorphous materials*, Longman
- [9] W.Kauzmann, Chem. Rev. 43, 219 (1948)
- [10] R.Richert, C.A.Angell, J. Chem. Phys. 106, 9016 (1997)
- [11] W.Götze, in *Liquids, freezing and the glass transition*, ed. J.-P.Hansen, D.Levesque, J.Zinn-Justin, NATO-ASI, Les-Houches Series; W.Götze, J. Phys. Condensed Matter 11, A1 (1999)
- [12] R.Di Leonardo, L.Angelani, G.Parisi, G.Ruocco, Phys. Rev. Lett. 84, 6054 (2000)
- [13] G.Parisi, Phys. Rev. Lett. 79, 3660 (1997)
- [14] G.Parisi, F. Ricci-Tersenghi, J.J.Ruiz-Lorenzo, cond-mat/9811374 v2
- [15] S.Franz, M.Mézard, G.Parisi, L.Peliti, Phys. Rev. Lett. 81, 1758 (1998)
- [16] J.-L. Barrat, W.Kob, cond-mat/9806027
- [17] L.F.Cugliandolo, J.Kurchan, Phys. Rev. Lett. 71, 173 (1993); Philosophical Magazine 71, 501 (1995); J. Phys. A: Math. Gen. 27, 5749 (1994); S.Franz, M.Mézard, Europhys. Lett. 26, 209 (1994)

- [18] G.Parisi, M.Mézard, M.A.Virasoro, *Spin glass theory and beyond*, World Scientific
- [19] B.Coluzzi, Tesi di dottorato (XI ciclo), Università “La Sapienza” di Roma
- [20] T.R.Kirkpatrick, P.G.Wolynes, Phys. Rev. A 34, 1045 (1986); T.R. Kirkpatrick, D.Thirumalai, Phys. Rev. Lett. 58, 2091 (1987); Phys. Rev. B 36, 5388 (1987); T.R.Kirkpatrick, D. Thirumalai, P.G.Wolynes, Phys. Rev. A 40, 1045 (1989)
- [21] E.Marinari, G.Parisi, F.Ritort, J. Phys. A 27, 7615 e 7647 (1994);
- [22] J.-P. Bouchaud, L.Cugliandolo, J.Kurchan, M.Mézard, Out of equilibrium dynamics in spin-glasses and other glassy systems, in *Spin glasses and random fields*, A.P.Young ed., World Scientific
- [23] M.Mézard, G.Parisi, cond-mat/0002128; M.Mézard, G.Parisi, cond-mat/9812180; M.Mézard, cond-mat/9812024; B.Coluzzi, G.Parisi, P.Verrocchio, cond-mat/9904124; B.Coluzzi, P.Verrocchio, cond-mat/0108464
- [24] R.Monasson, Phys. Rev. Lett. 75, 2847 (1995)
- [25] M.Goldstein, J. Chem. Phys. 51, 3728 (1969)
- [26] F.H.Stillinger, T.A.Weber, Phys. Rev. A 25, 978 (1982); F.H.Stillinger, T.A.Weber, Science 225, 983 (1984); F.H.Stillinger, Science 267, 1935 (1995)
- [27] L.Casetti, M.Pettini, E.G.D.Cohen, Physics Reports 337, 237 (2000)
- [28] F.Sciortino, W.Kob, P.Tartaglia, J. Phys. Condensed Matter 12, 6525 (2000)
- [29] F.Sciortino, P.Tartaglia, Phys. Rev. Lett. 86, 107 (2001)
- [30] R.Di Leonardo, Tesi di dottorato, Università dell'Aquila; la realizzazione di un esperimento di salto in pressione è in corso ad opera di U.Buontempo, R.Di Leonardo, G.Ruocco e T.Scopigno
- [31] Th.M.Nieuwenhuizen, Phys. Rev. E 61, 267 (2000)
- [32] A.Q.Tool, J. Am. Ceram. Soc. 29, 2401 (1946); O.S. Narayanaswamy, J. Am. Ceram. Soc. 54, 491 (1971)
- [33] J.-L.Barrat, L.Berthier, cond-mat/0003346 v2
- [34] L.Berthier, J.-L.Barrat, J.Kurchan, Phys. Rev. E 61, 5464 (2000)
- [35] L.Berthier, J.-L. Barrat, cond-mat/0110257
- [36] R.G.Larson, The structure and rheology of complex fluids, Oxford University Press

- [37] G.Gallavotti, *Ipotesi per una introduzione alla meccanica dei fluidi*, Quaderno n. 52 del CNR (diponibile in rete al sito ipparco.roma1.infn.it)
- [38] G.Gallavotti, *Meccanica elementare*, Springer
- [39] G.Gallavotti, E.G.D.Cohen, Phys. Rev. Lett. 74, 2694 (1995); F.Bonetto, G.Gallavotti, P.Garrido, Physica D 105, 226 (1997)
- [40] G.Gallavotti, Phys. Rev. Lett. 77, 4334 (1996)
- [41] J.Kurchan, J. Phys. A 31, 3719 (1998)
- [42] D.J.Evans, E.G.D.Cohen, G.P.Morris, Phys. Rev. Lett. 71, 2401 (1993)
- [43] W.I.Goldburg, Y.Y.Goldschmidt, H.Kellay, chao-dyn/0106011
- [44] J.Kurchan, L.Cugliandolo, L.Peliti, Phys. Rev. E 55, 3898 (1997)
- [45] R.Exartier, L.Peliti, cond-mat/9910412
- [46] G.Organtini, *Introduzione alla programmazione orientata agli oggetti*, dispensa disponibile presso i laboratori del III anno del Dipartimento di Fisica, Università “La Sapienza” di Roma
- [47] M.P.Allen, D.J.Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford Science Publications
- [48] L.Angelani, comunicazione privata
- [49] Y.Rosenfeld, P.Tarazona, Mol. Phys. 95, 141 (1998)
- [50] J.-L. Barrat, J.-N.Roux, J.-P. Hansen, Chem. Phys. 149, 197 (1990)
- [51] J.Horbach, W.Kob, K.Binder, C.A.Angell, Phys. Rev. E 54, 5897 (1996)
- [52] A quanto pare si è qui in presenza di una violazione del noto “principio di conservazione della difficoltà” enunciato in [38]
- [53] A.Sokal, hep-lat/9405016
- [54] J.-P.Hansen, I.R.McDonald, *Theory of simple liquids*, Academic Press
- [55] D.J.Evans, G.P.Morris, *Statistical mechanics of nonequilibrium fluids*, Academic Press
- [56] L.Landau, E.M.Lifshits, *Fisica statistica*, edizioni MIR Mosca
- [57] L.Landau, E.M.Lifshits, *Elettrodinamica dei mezzi continui*, edizioni MIR Mosca
- [58] L.Landau, E.M.Lifshits, *Mécanique des fluides*, éditions MIR Moscou

- [59] B.J.Berne, R.Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Dover Publications
- [60] L.Biferale, A.Crisanti, M.Vergassola, A.Vulpiani, Phys. Fluids 7, 2725 (1995)
- [61] M.Kroon, G.H.Wegdam, R.Sprk, Phys. Rev. E 54, 6541 (1996); B.Abou, D.Bonn, J.Meunier, Phys. Rev. E 64, 021510 (2001); D.Bonn, H.Tanaka, G.Wegdam, H.Kellay, J.Meunier, Europhysics Letters 45, 52 (1998); A.Mourchid, A.Delville, J.Lambard, E.Lécolier, P.Levitz, Langmuir 11, 1942 (1995)
- [62] L.Harnau, D.Costa, J.-P.Hansen, Europhysics Letters 53, 729 (2001); M.Dijkstra, J.-P. Hansen, P.A.Madden, Phys. Rev. Lett. 75, 2236 (1995); R.J.F. Leote de Carvalho, E.Trizac, J.-P. Hansen, Europhysics Letters 43, 369 (1998)
- [63] T.S.Griger, N.E.Israeloff, cond-mat/9904351; L.Bellon, S.Ciliberto, C.Laroche, cond-mat/0008160