

---

# Termodinamica stocastica: l'ordine nelle fluttuazioni

**Luca Peliti** Santa Marinella Research Institute, Santa Marinella (Roma)

---

**L**a termodinamica stocastica è una teoria che si propone di descrivere il comportamento aleatorio di sistemi di taglia mesoscopica (intermedia fra la taglia atomica e quella macroscopica) in contatto con serbatoi di calore. Essa ha permesso di identificare sorprendenti regolarità di questo comportamento, note come relazioni di fluttuazione. Essa ha inoltre permesso di chiarire gli aspetti termodinamici della manipolazione di informazioni con implicazioni di vasta portata per la teoria dei sistemi biologici e della computazione.

## Introduzione

La termodinamica descrive il comportamento di sistemi macroscopici in equilibrio termico, o che passano da un tale stato di equilibrio ad un altro. Uno degli obiettivi fondamentali della meccanica statistica, come già sottolineato da J. W. Gibbs nel sottotitolo del suo libro del 1902 [1], è la fondazione razionale della termodinamica. Quindi i risultati della meccanica statistica che si incontrano più spesso riguardano corpi macroscopici in equilibrio termodinamico, il cui comportamento è deterministico. In particolare, le fluttuazioni dovute alla natura discreta degli atomi o delle

molecole che costituiscono questi corpi possono essere trascurate. Questo si ottiene formalmente passando al **limite termodinamico**, considerando cioè il limite di corpi localmente omogenei (per esempio, a densità fissata), le cui dimensioni tendono però all'infinito.

Ci si rese conto ben presto che la meccanica statistica implicava che le leggi della termodinamica, in particolare la seconda legge sul fatto che l'entropia di un sistema isolato non può diminuire, debbono essere interpretate statisticamente. Secondo la termodinamica, se, per esempio, si prepara un gas in modo da occupare solo la metà sinistra di un dato recipiente, l'evoluzione ulteriore del sistema lo porterà ad occupare uniformemente tutto il recipiente stesso. Tuttavia, se il gas è costituito, per esempio, da solo 4 particelle, ci sarà una probabilità non nulla (pari a  $2^{-4} = 1/16$ ) di trovare le particelle tutte a sinistra, anche dopo che sia stato raggiunto l'equilibrio. Queste fluttuazioni sono di solito trascurabili a causa del numero enorme di particelle che compongono i sistemi macroscopici, il cui tipico ordine di grandezza è dato dal numero di Avogadro  $N_A \simeq 6.02 \times 10^{23}$ .

Quindi per oggetti piccoli, di taglia intermedia tra quella degli atomi e quella degli oggetti macroscopici, le fluttuazioni dovute all'agitazione termica delle molecole diventano osservabili.

Questo fu sottolineato in particolare da Einstein in uno dei suoi famosi articoli dell' "anno mirabile" 1905 [2]. Einstein partì da un'audace analogia fra una soluzione (in cui le particelle del soluto hanno più o meno la taglia delle molecole del fluido, cioè un diametro dell'ordine di  $10^{-10}$  m) e una sospensione colloidale (in cui le particelle sospese, di solito composte da aggregati di un gran numero di molecole, e sono quindi molto più grandi delle particelle del fluido, dell'ordine di una frazione di micrometro, pari a  $10^{-6}$  m). Per le soluzioni vale la legge di van 't Hoff, per cui la pressione osmotica esercitata dalla soluzione su una parete che blocca il soluto è data dalla stessa espressione della pressione esercitata da un gas perfetto della stessa densità numerica alla stessa temperatura. Poiché la sospensione differisce dalla soluzione solo per la taglia delle particelle, ci aspettiamo che valga un'analogia relazione anche per la sospensione. Ma per esercitare questa pressione, le particelle della sospensione debbono andare a colpire di tanto in tanto le pareti del recipiente. Quindi, per la teoria cinetica, le particelle in sospensione debbono essere animate da un moto risultante dalla loro interazione con le particelle del fluido, a loro volta animate dall'agitazione termica. Questo moto non è altro che il moto browniano, così chiamato perché descritto soddisfacentemente per la prima volta nel 1827 dal botanico Robert Brown, e sulla cui origine c'era stata parecchia discussione fra il tardo XIX e l'inizio del XX secolo.

Non posso fare a meno di ricordare la straordinaria intuizione degli antichi atomisti, riportata da Lucrezio nel *De Rerum Natura*, II, 114-141. Lucrezio suggerisce di meditare sui moti delle particelle di polvere sospese nell'aria, che si vedono turbinare in un raggio di sole entro una camera scura. "In quel disordinato turbinio", dice, "si celano moti invisibili e segreti della materia. Il moto, originato dai principi della materia [gli atomi], ascende ed emerge fino a muovere i corpi che possiamo vedere con i nostri sensi, anche se gli impulsi per cui essi si muovono non ci sono manifesti."

Con un brillante ragionamento, Einstein fu in grado di mettere in relazione le proprietà osservabili del moto browniano con la meccanica statistica, ottenendo un metodo per la valutazione delle dimensioni atomiche. Questo metodo fu

poi utilizzato da Jean Perrin [3] per ottenere delle stime sempre più precise del numero di Avogadro. Si rese evidente in questi studi la natura statistica del secondo principio della termodinamica. Consideriamo una particella browniana sospesa in un fluido. Di tanto in tanto la sua quota aumenterà, trasformando quindi dell'energia sottratta al fluido che la circonda nella sua propria energia potenziale. Questo fatto è in apparente contraddizione con la seconda legge della termodinamica, come espressa da Kelvin e Planck, secondo cui è impossibile che un processo fisico produca come unico effetto l'innalzamento di un peso e il raffreddamento di un serbatoio di calore. Venne subito sottolineato, naturalmente, che non si possono sfruttare queste fugaci violazioni della seconda legge per far muovere un motore, e che esse quindi non costituiscono un controesempio per le leggi della termodinamica.

Lo studio del moto browniano portò allo sviluppo di un insieme di strumenti matematici che permettono di descrivere il comportamento aleatorio (stocastico) di questi piccoli sistemi e di ottenerne le proprietà statistiche. Si annoverano fra queste tecniche le equazioni differenziali stocastiche, come l'equazione di Langevin, la teoria dei processi di Markov, e le diverse equazioni che reggono l'evoluzione della distribuzione di probabilità di questi sistemi, come l'equazione di Fokker-Planck e le equazioni di Kolmogorov. Queste tecniche trovano applicazione anche per descrivere il comportamento dinamico di sistemi all'equilibrio termodinamico.

Più recentemente l'interesse per i sistemi mesoscopici si è ravvivato a causa, in particolare, dello sviluppo di tecniche sperimentali (come le pinzette ottiche) che permettono di eseguire esperimenti su particelle singole. Dato che esperimenti fatti su sistemi identici utilizzando protocolli identici producono risultati diversi a causa delle fluttuazioni, è stato naturale domandarsi fino a che punto si potessero caratterizzare queste fluttuazioni. Questo programma ha portato a fondare la **Termodinamica Stocastica** come una disciplina che descrive il comportamento dinamico di sistemi piccoli (tra il nanometrico al micrometrico), fuori dall'equilibrio, in interazione con serbatoi di calore.

Possiamo riassumere i risultati della termodinamica stocastica come segue.

- Per ciascuno dei concetti fondamentali della termodinamica classica, come lavoro, calore, entropia e produzione d'entropia, è possibile definire dei concetti stocastici omologhi a livello della singola realizzazione dell'esperimento, purché si consideri il sistema d'interesse come un elemento di un insieme ben definito, descritto da un'opportuna distribuzione di probabilità.
- Per un sistema così descritto, c'è una relazione quantitativa fra la produzione d'entropia lungo una data traiettoria nello spazio dei gradi di libertà del sistema e la violazione della simmetria per inversione temporale, cioè il fatto che la probabilità di una data traiettoria differisce da quella della sua immagine per inversione temporale.
- Da questa relazione si possono inferire delle notevoli relazioni di fluttuazione, che permettono in particolare di esprimere alcune quantità d'equilibrio in termini di medie di quantità di non-equilibrio, sperimentalmente accessibili.
- Come conseguenza di queste relazioni, è stato possibile ottenere un certo numero di disuguaglianze che esprimono quantitativamente la minima produzione d'entropia necessaria per mantenere un sistema fuori dall'equilibrio in maniera controllata. Queste relazioni sono note come "relazioni d'incertezza termodinamiche".
- È stato inoltre possibile rendere esplicita la pertinenza termodinamica dei processi di misura e di manipolazione dell'informazione.

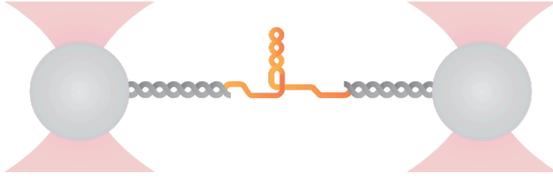
Ci sono diverse presentazioni della termodinamica stocastica (vedi, per esempio, [4], [5] e [6]). In questa nota, cerco di fornirne un'introduzione elementare. Si presume che il lettore abbia dimestichezza con i concetti fondamentali della termodinamica, come temperatura, entropia, energia interna ed energia libera. Si suppone anche che conosca i principi della meccanica statistica elementare, che vengono comunque richiamati in un'appendice. La dinamica dei sistemi mesoscopici verrà descritta mediante catene di Markov a stati discreti, che evolvono in tempo

continuo. Questo permette di ottenere facilmente le leggi di evoluzione delle distribuzioni di probabilità. Potremo quindi vedere come si ottengono le versioni stocastiche di calore, lavoro e produzione d'entropia. Saranno quindi ottenute le relazioni di fluttuazione fondamentali, che esprimono la produzione d'entropia in termini della violazione dell'invarianza per inversione temporale, da cui seguono diverse interessanti relazioni che coinvolgono le fluttuazioni del calore scambiato o del lavoro compiuto sul sistema. Descriverò inoltre le implicazioni di queste relazioni per la termodinamica dell'informazione e da ultimo mostrerò come si possano ottenere le relazioni d'incertezza termodinamiche. Ho cercato di mantenere la matematica al livello più semplice possibile, ma non ho potuto evitare di discutere alcuni spinosi problemi concettuali. Riporto in appendice le idee principali della meccanica statistica classica, la cui conoscenza è necessaria per seguire questo lavoro.

## Relazione di Crooks

Consideriamo ora una situazione come la seguente. Vogliamo descrivere un sistema mesoscopico  $S$ , come una forcina di DNA, in contatto con un sistema  $R$  molto più grande, come la soluzione in cui è immersa la forcina. Il sistema globale  $S \cup R$  è termicamente isolato, ed  $R$  è così grande che può essere considerato come un serbatoio di calore alla temperatura assoluta  $T$ . Possiamo monitorare, istante per istante, la configurazione  $x$  della forcina, e possiamo agire su di essa, per esempio, tramite una pinzetta ottica. Indichiamo con  $\lambda$  l'insieme dei parametri che descrivono la configurazione della pinzetta ottica. In questa situazione il sistema globale  $S \cup R$  non può scambiare calore con l'ambiente, ma manovrando la pinzetta ottica, cioè cambiando il valore di  $\lambda$ , è possibile compiere del lavoro su di  $S$ , e quindi fornire (o sottrarre) energia al sistema globale. Un esempio schematico di questa manipolazione è mostrato in Figura 1.

In un tipico esperimento, si preparano le pinzette in una configurazione iniziale descritta dal valore  $\lambda_0$  del parametro, e si lascia equilibrare la forcina. Poi le pinzette vengono manipolate secondo un protocollo prescritto  $\lambda = (\lambda(t))$  in un intervallo di tempo  $t_0 \leq t \leq t_f$ , durante il quale



**Figura 1:** Schema della manipolazione di una forcina di DNA tramite pinzette ottiche (non in scala). I capi della forcina di DNA sono fissati a due catene di DNA, ciascuna delle quali è fissata a una perlina su cui agisce un fascio laser. Le perline sono attratte verso il centro del fascio laser da una forza approssimativamente armonica. Manovrando i fasci laser è possibile avvicinare o allontanare le perline, compiendo così del lavoro sulla forcina.

viene monitorata la configurazione  $x(t)$  della forcina. Indichiamo con  $\mathbf{x} = (x(t))$  (per  $t_0 \leq t \leq t_f$ ) la traiettoria della forcina nel suo spazio delle configurazioni. Supponiamo che  $H(\mathbf{x}; \lambda)$  sia l'energia d'interazione fra le pinzette ottiche e la forcina quando la forcina è nella configurazione  $\mathbf{x}$  e le pinzette nella configurazione  $\lambda$ . Se la forcina sta nella configurazione  $\mathbf{x}$  e  $\lambda$  varia di  $d\lambda$ , il lavoro compiuto sulla forcina è dato da

$$\delta W = \frac{\partial H(\mathbf{x}; \lambda)}{\partial \lambda} d\lambda. \quad (1)$$

Quindi, in un esperimento di questo tipo, in cui il protocollo di manipolazione è dato da  $\lambda$  e la forcina segue la traiettoria  $\mathbf{x}$  nello spazio delle fasi, il lavoro totale compiuto sul sistema è dato da

$$W = \int_{t_0}^{t_f} dt \frac{\partial H(\mathbf{x}(t); \lambda(t))}{\partial \lambda} \frac{d\lambda(t)}{dt}. \quad (2)$$

Dato che il sistema globale è isolato, questa equazione esprime anche la variazione della sua energia interna. Questa espressione dipende dalla particolare traiettoria  $\mathbf{x}$  seguita da S, che non è determinata *a priori*, perché essa dipende non solo dalla configurazione iniziale  $x_0 = x(t_0)$ , ma anche dall'interazione della forcina con la soluzione, su cui l'esperimentatore non ha controllo. Quindi, ripetendo l'esperimento diverse volte con il medesimo protocollo  $\lambda$  in condizioni macroscopicamente uguali, ci aspettiamo di trovare

risultati differenti. Notiamo che questo non avviene se al posto della forcina abbiamo a che fare con un sistema macroscopico come un elastico: in questo caso, in effetti, le fluttuazioni di  $W$  saranno trascurabili rispetto al suo valor medio, per la legge dei grandi numeri. Infatti il valor medio di  $W$  cresce come la taglia del sistema, mentre le sue fluttuazioni crescono tipicamente solo come la radice della taglia.

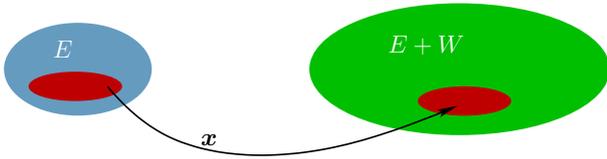
Possiamo adesso utilizzare il postulato di Boltzmann per ottenere delle informazioni sulla distribuzione di probabilità di  $W$ , seguendo un suggerimento di B. Cleuren [7]. Per prima cosa, vogliamo identificare la regione occupata da tutti i possibili stati microscopici del sistema in cui l'energia vale  $E$ . Uno stato microscopico è identificato dalla collezione dei vettori posizione  $\mathbf{r}_\alpha$  e dei vettori quantità di moto  $\mathbf{p}_\alpha = m_\alpha \mathbf{v}_\alpha$  per ciascuna particella  $\alpha$ , dove  $\mathbf{v}_\alpha$  è la sua velocità e  $m_\alpha$  la sua massa. Si preferisce identificare lo stato di moto di una particella  $\alpha$  mediante la sua quantità di moto  $\mathbf{p}_\alpha$ , piuttosto che mediante la sua velocità  $\mathbf{v}_\alpha$ , perché nello spazio così ottenuto vale il teorema di Liouville, che descriveremo fra poco. Questo spazio è detto "spazio delle fasi".

Allora, secondo il **postulato di Boltzmann**, l'entropia di un sistema all'equilibrio la cui energia interna vale  $E$  è espressa in termini del volume  $|\Gamma(E)|$  dello spazio delle fasi occupato da microstati di energia pari (o molto vicina) a  $E$ :

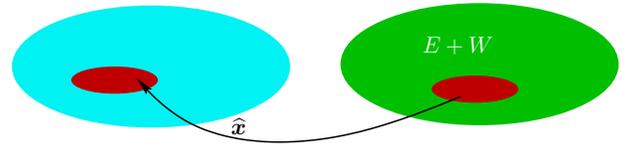
$$S(E) = k_B \ln |\Gamma(E)|. \quad (3)$$

Identifichiamo quindi la regione dello spazio delle fasi del sistema globale che soddisfa questa condizione, dove  $E$  è l'energia interna iniziale, prima che cominci la manipolazione. Questa regione è indicata con un'ellisse celeste nella Figura 2 (a sinistra).

All'interno di questa regione indichiamo con un'ellisse rossa la regione  $\Gamma_0$  degli stati microscopici che permettono al sistema, sotto la manipolazione  $\lambda$ , di percorrere la traiettoria  $\mathbf{x}$ . Alla fine della manipolazione l'energia interna totale vale  $E + W$ , dove  $W$  è il lavoro aleatorio compiuto sul sistema. Indichiamo con un'ellisse verde la regione  $\Gamma(E + W)$  degli stati microscopici dell'insieme globale la cui energia interna totale vale  $E + W$ . L'entropia corrispondente è data da  $S(E + W) = k_B \ln |\Gamma(E + W)|$ . All'interno



**Figura 2:** Manipolazione diretta. A sinistra, volume degli stati microscopici del sistema globale  $S \cup R$  corrispondenti all'energia totale  $E$  (celeste) in cui è contenuta la regione delle condizioni iniziali tali che il sistema  $S$  percorra la traiettoria  $x$  (rossa). A destra, volume degli stati microscopici corrispondenti all'energia totale  $E + W$  (verde) al cui interno sono gli stati finali ottenuti dell'evoluzione del sistema globale a partire dalle condizioni iniziali nella regione rossa.



**Figura 3:** Manipolazione inversa. La regione verde rappresenta tutti gli stati del sistema globale, con energia interna pari a  $E + W$  e valore  $\lambda_f$  del parametro  $\lambda$ . La regione rossa rappresenta gli stati finali del sistema globale, ottenuti al tempo  $t_f + \tau_{\text{eq}}$ , con velocità invertita. Con queste condizioni iniziali,  $S$  percorre l'inversa temporale  $x$  della traiettoria seguita nel caso della Figura 2 se, per  $\tau_{\text{eq}} \leq t \leq \tau_{\text{eq}} + t_f - t_0$ , le pinzette vengono manipolate secondo il protocollo inverso  $\hat{\lambda}$ .

di questa regione indichiamo con un'ellisse rossa la regione  $\Gamma_f$  degli stati microscopici che si ottengono come stati finali dell'evoluzione dell'insieme totale, quando il sistema percorre la traiettoria  $x$ . Queste regioni sono mostrate a destra nella Figura 2.

Adesso, il **teorema di Liouville**, che è uno dei teoremi fondamentali della meccanica statistica, dice che il volume dello spazio delle fasi corrispondente a questi stati finali è esattamente uguale al volume degli stati iniziali:

$$|\Gamma_f| = |\Gamma_0|. \quad (4)$$

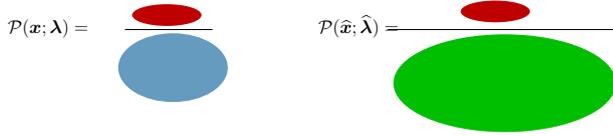
Quindi il volume delle due ellissi rosse è uguale, mentre il volume della regione verde è diverso (e, come vedremo, di solito più grande) di quello della regione celeste. Questo teorema è richiamato in appendice .

Una delle obiezioni più importanti all'interpretazione meccanica dell'entropia sviluppata da Boltzmann è **paradosso della reversibilità** (*Umkehrwand* in tedesco), dovuto al suo mentore e amico J. J. Loschmidt. Secondo la termodinamica, esistono dei processi naturali per cui l'entropia di un sistema isolato può aumentare, mentre non esistono processi per cui possa diminuire. Supponiamo che l'entropia sia una quantità che può essere espressa in termini dello stato microscopico  $\xi = ((r_1, p_1), \dots, (r_N, p_N))$  di un sistema di  $N$  particelle, dove  $r_\alpha$  è la posizione della particella  $\alpha$  e  $p_\alpha$  la sua quantità di moto. Supponiamo che esista un processo per cui partendo da uno stato iniziale  $\xi_0$  con entropia

$S(\xi_0) = S_0$  si raggiunge, dopo un certo tempo  $\tau$ , uno stato  $\xi_f = ((r_1^{(f)}, p_1^{(f)}), \dots, (r_N^{(f)}, p_N^{(f)}))$  con entropia  $S(\xi_f) > S_0$ . D'altra parte, le equazioni della meccanica sono reversibili: in altri termini, se lo stato  $\xi_f$  può essere raggiunto a partire dallo stato  $\xi_0$  in un tempo  $\tau$ , consideriamo lo stato  $\hat{\xi}_f = ((r_1^{(f)}, -p_1^{(f)}), \dots, (r_N^{(f)}, -p_N^{(f)}))$ , ottenuto invertendo le velocità di tutte le particelle nello stato  $\xi_f$ . Per la reversibilità delle equazioni del moto, dopo un intervallo di tempo di durata  $\tau$  il sistema si troverà nello stato  $\hat{\xi}_0$  che differisce da  $\xi_0$  solo perché le velocità di tutte le particelle sono invertite. È ragionevole assumere che l'entropia  $S(\hat{\xi}_0)$  sia uguale a quella di  $\xi_0$ . Ma quindi debbono esistere dei processi naturali che permettono all'entropia di diminuire da  $S_f$  a  $S_0$ . La risposta di Boltzmann a questo argomento è che questi processi esistono effettivamente, ma avvengono con una probabilità estremamente più piccola dei processi per cui l'entropia aumenta.

Cerchiamo di applicare questo ragionamento al nostro caso (Figura 3). Supponiamo di essere partiti al tempo  $t_0$  con la pinzetta disposta nella configurazione  $\lambda_0$  e con la forcina in equilibrio con la riserva, con un'energia interna totale pari ad  $E$ , come nel caso della Figura 2. Manipoliamo la forcina tramite la pinzetta ottica secondo il protocollo  $\lambda$  fino al tempo  $t_f$ , e poi aspettiamo un ulteriore intervallo di tempo  $\tau_{\text{eq}}$ , finché la forcina e la riserva sono equilibrate. Se il lavoro compiuto sulla forcina durante la manipolazione vale  $W$ , il sistema occupa la regione dello spazio delle fasi identificato dal valore totale  $E + W$  dell'energia interna, e dal valore  $\lambda_f$  della configurazione

della pinzetta ottica. Nel suo interno, l'ellisse rossa denota la regione occupata da tutti gli stati finali (al tempo  $t_f + \tau_{\text{eq}}$ ) delle traiettorie nello spazio delle fasi per cui la forcina ha percorso la traiettoria  $x$ .



**Figura 4:** Valutazione delle probabilità della traiettoria  $x$  e della sua inversa  $\hat{x}$  in termini dei rapporti fra i volumi delle regioni di stati microscopici.

Adesso immaginiamo di invertire le velocità di tutte le particelle del sistema globale. Per la reversibilità delle equazioni del moto, il sistema incomincerà a ripercorrere all'indietro l'evoluzione che lo ha portato da  $t_f$  a  $t_f + \tau_{\text{eq}}$ . Dopo un tempo  $\tau_{\text{eq}}$ , cominciamo a manipolare la pinzetta ottica, variando  $\lambda$  secondo il protocollo  $\hat{\lambda}$  inverso temporale del protocollo di andata  $\lambda$ . Questo protocollo è definito dalla relazione

$$\hat{\lambda}(\tau_{\text{eq}} + t - t_0) = \lambda(\hat{t}), \quad t_0 \leq t \leq t_f, \quad (5)$$

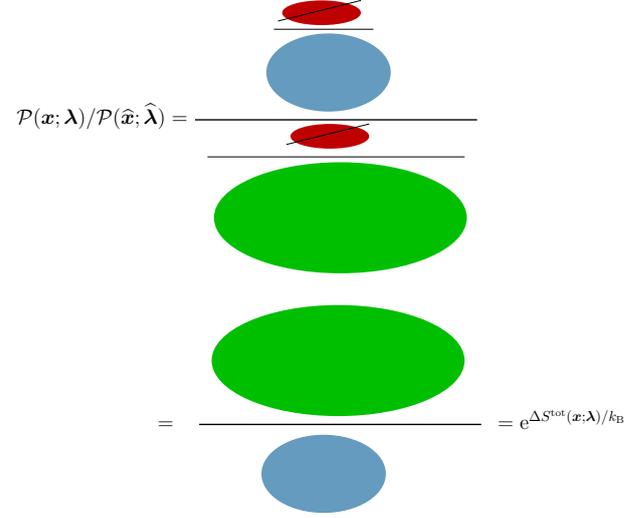
dove

$$\hat{t} = t_0 + t_f - t. \quad (6)$$

Al tempo  $\tau_{\text{eq}} + t_f$ , la pinzetta ottica sta nella configurazione  $\lambda_0$ . Le configurazioni del sistema globale occupano una regione dello spazio delle fasi (indicata dall'ellisse celeste in Figura 3) il cui volume, per il teorema di Liouville, è uguale a  $|\Gamma(E + W)|$ . Al suo interno, la regione indicata dall'ellisse rossa rappresenta gli stati finali delle traiettorie originate dalla corrispondente ellisse rossa entro la regione  $\Gamma(E + W)$ .

Valutiamo adesso il rapporto delle probabilità di  $x$  e  $\hat{x}$ . La probabilità  $P(x; \lambda)$  di  $x$  con il protocollo  $\lambda$  è data dal rapporto fra il volume della regione rossa e di quella celeste in Figura 3, come mostrato in Figura 4. Analogamente, la probabilità  $P(\hat{x}; \hat{\lambda})$  di  $\hat{x}$  (con il protocollo inverso) è data dal rapporto fra il volume della regione rossa e di quella verde in Figura 2. Ma questi volumi sono gli stessi che per la Figura 3, perché l'inversione delle velocità non cambia il volume. Prendendo il rapporto fra queste due probabilità, il volume della regione rossa si cancella fra numeratore e denominatore, e rimaniamo con il rapporto fra i

volumi della regione verde e quella celeste, che, per il postulato di Boltzmann, è pari a  $e^{\Delta S^{\text{tot}}/k_B}$ . Questa conclusione è mostrata in Figura 5.



**Figura 5:** Valutando il rapporto fra la probabilità della traiettoria  $x$  e quella della sua inversa temporale  $\hat{x}$ , si ottiene il rapporto dei volumi delle regioni  $\Gamma(E + W)$  e  $\Gamma(E)$ . Per il postulato di Boltzmann, questo rapporto vale  $e^{\Delta S^{\text{tot}}/k_B}$ .

Bisogna tenere presente che la variazione di entropia totale  $\Delta S^{\text{tot}}$  che compare in questa espressione dipende dalla particolare traiettoria  $x$  che stiamo considerando, o, più esattamente, dal valore  $W$  del lavoro ad essa associato. Abbiamo così ottenuto la relazione

$$\frac{P(x; \lambda)}{P(\hat{x}; \hat{\lambda})} = e^{\Delta S^{\text{tot}}(x; \lambda)/k_B} \quad (7)$$

dove abbiamo esplicitato la dipendenza dalla traiettoria  $x$  e dal protocollo  $\lambda$  e dalle corrispondenti inverse temporali. Raggruppando tutte le traiettorie  $x$  a cui corrisponde uno stesso valore di  $W$ , e tenendo presente che il valore di  $W$  per  $\hat{x}$  (sotto il protocollo inverso  $\hat{\lambda}$ ) vale  $-W$ , otteniamo la relazione

$$\frac{P(W; \lambda)}{P(-W; \hat{\lambda})} = e^{\Delta S^{\text{tot}}(W; \lambda)/k_B}. \quad (8)$$

L'equazione (7) è una delle relazioni fondamentali della termodinamica stocastica, ed è nota come **relazione di Crooks**.

## Relazione di Jarzynski

Possiamo sfruttare la relazione di Crooks per valutare la differenza di energia libera della forcina fra gli stati d'equilibrio caratterizzati dai valori  $\lambda_0$  e  $\lambda_f$  dei parametri delle pinzette. Questa quantità è interessante per valutare la stabilità della forcina, o l'importanza degli scambi d'energia necessari per manipolarne la configurazione. Supponiamo, per esempio, che con  $\lambda = \lambda_0$  le pinzette siano così vicine che la forcina stia nello **stato chiuso**, in cui nucleotidi complementari sono appaiati e legati da legami idrogeno, mentre per  $\lambda = \lambda_f$  le pinzette sono lontane e costringano la forcina a rimanere aperta. Per valutare la differenza  $\Delta F$  di energia libera tra questi stati potremmo utilizzare la relazione termodinamica

$$\Delta F = \Delta E - T \Delta S, \quad (9)$$

tenendo conto del primo principio della termodinamica, secondo cui la differenza di energia interna  $E$  del sistema è data da

$$\Delta E = W - Q, \quad (10)$$

dove  $W$  è il lavoro compiuto sul sistema, e  $Q$  è il calore ceduto dal sistema alla riserva.<sup>1</sup> Si ha inoltre

$$-T \Delta S = Q_{\text{rev}}, \quad (11)$$

dove  $Q_{\text{rev}}$  è il calore ceduto alla riserva in una trasformazione reversibile. Otteniamo così

$$\Delta F = W_{\text{rev}}, \quad (12)$$

dove  $W_{\text{rev}}$  è il lavoro compiuto sul sistema in una trasformazione reversibile che passi da  $\lambda = \lambda_0$  a  $\lambda = \lambda_f$ .

Per utilizzare questa relazione è però necessario essere in grado di compiere delle trasformazioni reversibili, in pratica, estremamente lente, tali da permettere alla forcina di equilibrare ad ogni passo. Data la piccolezza del sistema, questa condizione non è effettivamente realizzabile.

Tuttavia possiamo sfruttare la relazione di Crooks (8) e il primo principio (10) (che vale per tutte le trasformazioni, non solo quelle re-

versibili) nel modo seguente. Sostituendo (10) nella (9) otteniamo

$$\Delta F = W - Q - T \Delta S, \quad (13)$$

dove  $\Delta S$  è la variazione di entropia di  $S$ . D'altra parte, supponendo che la riserva  $R$  sia all'equilibrio, la variazione di entropia della riserva è data da

$$\Delta S^{(R)} = \frac{Q}{T}. \quad (14)$$

Otteniamo così

$$\begin{aligned} \Delta F &= W - T (\Delta S^{(R)} + \Delta S) \\ &= W - T \Delta S^{\text{tot}}. \end{aligned} \quad (15)$$

Sostituendo nella (8) abbiamo

$$\frac{P(W; \boldsymbol{\lambda})}{P(-W; \hat{\boldsymbol{\lambda}})} = e^{(W - \Delta F)/k_B T}, \quad (16)$$

che possiamo riscrivere nella forma

$$P(W; \boldsymbol{\lambda}) e^{(-W + \Delta F)/k_B T} = P(-W; \hat{\boldsymbol{\lambda}}). \quad (17)$$

Integrando rispetto a  $W$ , e considerando che l'integrale al secondo membro vale 1 per la normalizzazione della distribuzione di probabilità, otteniamo

$$\int dW P(W; \boldsymbol{\lambda}) e^{-W/k_B T} = e^{-\Delta F/k_B T} \quad (18)$$

Questa equazione è nota come **relazione di Jarzynski**.

Possiamo sfruttare questa relazione per valutare  $\Delta F$  nella maniera seguente. Definiamo un protocollo opportuno  $\boldsymbol{\lambda}$ , con  $\lambda(t_0) = \lambda_0$  e  $\lambda(t_f) = \lambda_f$ . Poi valutiamo  $W$  con questo protocollo un gran numero di volte, stando attenti ogni volta a lasciare equilibrare la forcina con le pinzette nella configurazione iniziale dettata da  $\lambda_0$ . Otteniamo così, in  $\mathcal{N}$  esperimenti svolti in condizioni identiche,  $\mathcal{N}$  valori  $W_k$ . Possiamo allora ottenere una stima di  $\Delta F$  dalla relazione

$$\begin{aligned} \Delta F &= F(\lambda_f) - F(\lambda_0) \\ &\simeq -k_B T \ln \left[ \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} e^{-W_k/k_B T} \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

In pratica è più conveniente sfruttare la relazione (17) in quest'altro modo. Vediamo che se

<sup>1</sup>Questa è la convenzione utilizzata di solito in termodinamica stocastica, che è l'esatto contrario della convenzione abitualmente usata in termodinamica.

$W = \Delta F$  si ha  $P(W; \lambda) = P(-W; \hat{\lambda})$ . Quindi si possono eseguire un gran numero di esperimenti, costituiti prima da una manipolazione **in avanti**, seguendo il protocollo  $\lambda$ , e poi (dopo aver lasciato equilibrare il sistema nella configurazione dettata da  $\lambda_f$ ) da una **all'indietro**, seguendo il protocollo  $\hat{\lambda}$ . Dall'istogramma dei valori di  $W$  in avanti e di  $-W$  all'indietro possiamo valutare dove i valori delle rispettive probabilità sono uguali. Il punto in cui questo accade dà una stima di  $\Delta F$ .

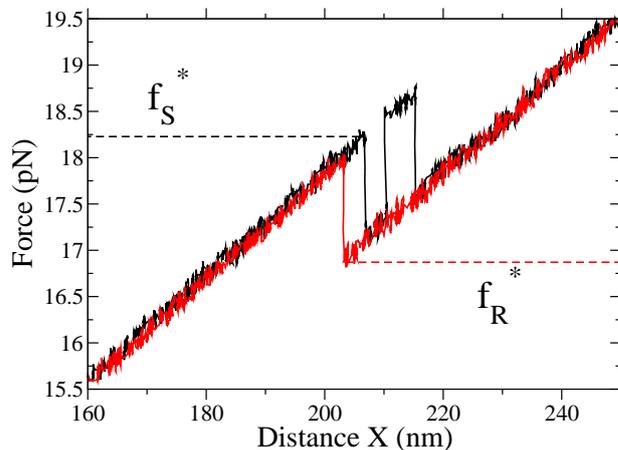
Come esempio di applicazione di questa tecnica, consideriamo l'esperimento descritto in [8]. Si tratta di valutare la differenza di energia libera per una forcina di DNA lunga 46 nucleotidi secondo la tecnica che abbiamo appena descritto. In questo caso la forcina è attaccata, tramite un breve tratto di DNA, da una parte a una piccola biglia su cui agisce un raggio laser come trappola ottica, e dall'altra a un'altra biglia che è tenuta ferma da una micropipetta. In Figura 6 vengono mostrate le curve forza applicata (misurata dalla distanza fra la biglia e il centro della trappola ottica) in funzione della distanza fra il centro della trappola ottica e la punta della micropipetta. Il protocollo in avanti corrisponde all'estensione (*stretching*, S), da circa 15.5 pN a 19.5 pN, ed è rappresentato dalla curva in nero. Il protocollo all'indietro corrisponde quindi al ripiegamento (*releasing*, R) della forcina su sé stessa, ed è rappresentato dalla curva rossa.

Diverse traiettorie, a velocità differenti, sono mostrate in Figura 7. Si vede chiaramente come le fluttuazioni e l'isteresi siano più piccole per protocolli più lenti (a destra) che per protocolli veloci (a sinistra).

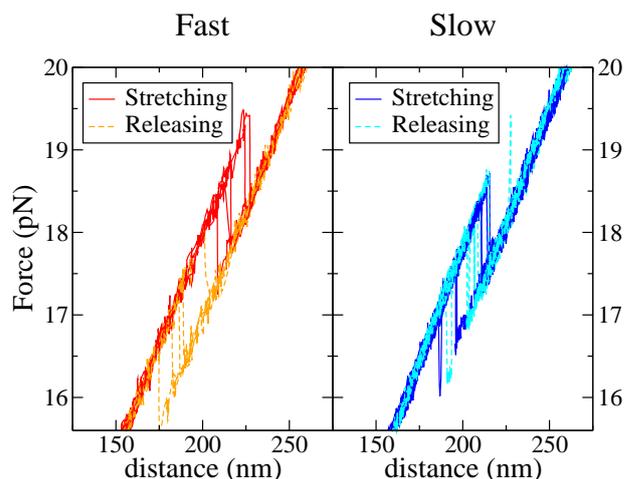
L'analisi della distribuzione  $P(W)$  del lavoro è mostrata in Figura 8.

Vale la pena di sottolineare alcune delle conseguenze della relazione di Jarzynski:

1. Quanto più il protocollo di manipolazione diventa lento, tanto più la distribuzione di  $W$  diventa stretta, e la sua media si avvicina a  $W_{rev}$ , corrispondente a una trasformazione reversibile. La stocasticità di  $W$  appare a causa del tempo finito in cui avviene la manipolazione.
2. Poiché la funzione esponenziale è monotona, la relazione di Jarzynski ha per consequen-

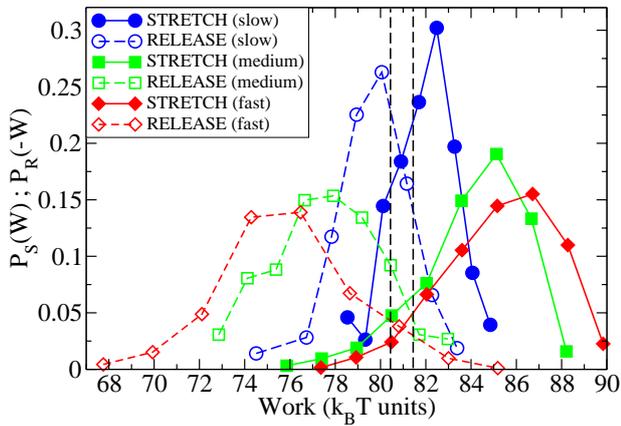


**Figura 6:** Esempio di traiettorie per una manipolazione in avanti e all'indietro di una forcina di DNA [8]. La forza (in pN) è riportata in funzione della separazione fra il centro della trappola ottica e la punta della micropipetta (in nm). La curva nera corrisponde all'estensione, e quella rossa al ripiegamento. Le linee orizzontali tratteggiate identificano le forze di apertura ( $f_S^*$ ) e chiusura ( $f_R^*$ ) della forcina in ciascuna fase.



**Figura 7:** Esempi di traiettorie nel piano forza-distanza per una manipolazione in avanti e all'indietro di una forcina di DNA [8]. La forza (in pN) è riportata in funzione della separazione fra il centro della trappola ottica e la punta della micropipetta (in nm). A sinistra, la velocità di estensione è pari a 200 nm/s, a destra a 25 nm/s, corrispondenti rispettivamente a velocità di carico di 8, 1 e 1, 0 pN/s. Le linee più scure corrispondono alla fase di estensione, quelle più chiare alle fasi di rilascio.

za che deve esserci una probabilità finita di osservare valori di  $W$  inferiori a  $\Delta F$ . Per la (15) questo implica che c'è una probabilità finita che la variazione totale di entropia



**Figura 8:** Istogrammi del lavoro  $W$  compiuto su tre forcine di DNA a tre diverse velocità [8]. Le linee continue corrispondono alla fase di estensione, quelle tratteggiate rappresentano l'istogramma di  $-W$  in fase di ripiegamento. Gli istogrammi si sovrappongono in prossimità del valore stimato di  $\Delta F$ , pari a circa  $81 k_B T$ .

$\Delta S^{\text{tot}}$  sia negativa. Possiamo quindi osservare delle violazioni transitorie del secondo principio della termodinamica.

3. Tuttavia, data la **relazione di Jensen**, secondo cui, per qualunque variabile aleatoria  $X$  si ha

$$\int dX P(X) e^X = \langle e^X \rangle \geq e^{\langle X \rangle}, \quad (20)$$

dove  $\langle X \rangle = \int dX P(X) X$  è la media di  $X$ , si ha

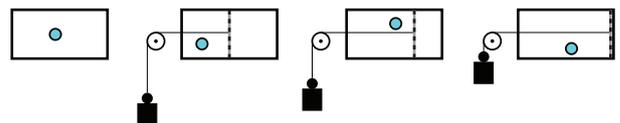
$$\langle W \rangle = \int dW P(W; \lambda) W \geq \Delta F, \quad (21)$$

che implica  $\langle \Delta S^{\text{tot}} \rangle \geq 0$ , in accordo con la termodinamica classica. Vediamo quindi che il secondo principio vale in media, invece di essere una prescrizione assoluta. Questo conferma la risposta di Boltzmann all'argomento di Loschmidt.

## Termodinamica dell'informazione

Fin qui abbiamo supposto che il protocollo  $\lambda$  sia definito una volta per tutte. Tuttavia possiamo applicare protocolli diversi a seconda dello stato di  $S$ . Nel 1929 Leo Szilard (noto fra l'altro per avere scritto il testo della lettera di Einstein a Roosevelt che fece iniziare il Progetto Manhat-

tan) mostrò come si potesse, in linea di principio, violare il secondo principio della termodinamica manipolando un sistema microscopico mediante un protocollo dipendente dallo stato [9]. La sua idea ricorda quella del "diavoletto di Maxwell", che, essendo capace di seguire ogni molecola di un gas nel suo corso, sarebbe in grado di separare le molecole con più energia da quelle con meno energia in un gas, creando così una differenza di temperatura dove prima non ce ne era. Nel caso di Szilard, si considera un gas costituito da una sola particella, contenuto in un cilindro, a sua volta in contatto con un serbatoio di calore alla temperatura  $T$ . Si suppone che il cilindro possa essere diviso in due da una parete mobile. A questo punto, si identifica la metà in cui si trova la molecola. Si attacca quindi un peso alla parete mobile dalla parte corrispondente, e si lascia espandere (reversibilmente) il gas, finché la parete mobile non viene ad adagiarsi sul fondo del cilindro. In questa espansione il peso viene sollevato a spese del calore sottratto dal serbatoio. Alla fine dell'operazione, il collegamento al peso viene rimosso, e anche la parete mobile viene tolta dal cilindro. Siamo così apparentemente tornati alla situazione iniziale: solo una certa quantità di calore è stata sottratta al serbatoio, e trasformata in una variazione dell'energia potenziale del peso. Questa procedura è illustrata in Figura 9.



**Figura 9:** Macchina di Szilard. Un gas costituito da una sola particella è contenuto in un cilindro di volume  $V_0$  a contatto con un serbatoio di calore alla temperatura  $T$ . Il cilindro viene separato in due parti uguali mediante una parete mobile, e si identifica la posizione della particella: un peso viene collegato alla parete mobile dalla parte della particella. Si lascia quindi espandere reversibilmente il gas, facendo sollevare il peso a spese del calore sottratto al serbatoio. Il processo finisce quando la parete mobile tocca l'altra parete del cilindro. A questo punto il peso viene scollegato e la parete mobile viene rimossa.

Possiamo valutare la quantità massima di lavoro  $W$  che si può estrarre da un sistema di questo

tipo sfruttando l'equazione di stato dei gas, secondo cui un gas di  $N$  particelle contenuto in un recipiente di volume  $V$  alla temperatura  $T$  esercita una pressione pari a

$$p(N, V, T) = \frac{N k_B T}{V}. \quad (22)$$

Nel nostro caso  $N = 1$ , e  $V$  varia da  $V_0/2$  a  $V_0$ , dove  $V_0$  è il volume del recipiente. Il lavoro compiuto sul peso quando il volume occupato dal gas aumenta di  $dV$  è dato da  $p dV$ . Otteniamo così

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_0/2}^{V_0} p dV = \int_{V_0/2}^{V_0} dV \frac{k_B T}{V} \\ &= k_B T \ln \frac{V_0}{V_0/2} = k_B T \ln 2. \end{aligned} \quad (23)$$

Questa è la quantità massima che si può estrarre, perché richiede che l'espansione del gas avvenga il più lentamente possibile. Evidentemente, se la parete mobile viene spostata molto rapidamente dal centro alla fine del cilindro, in modo che la molecola non faccia in tempo ad urtarla, il lavoro estratto sarà nullo.

Notiamo che questo risultato appare in contraddizione con il secondo principio, che, nella formulazione dovuta a Lord Kelvin, stipula "che non è possibile, tramite una trasformazione ciclica, trasformare in lavoro una quantità di calore estratta da un serbatoio a temperatura uniforme". Si può mantenere la validità del secondo principio solo se si stabilisce di contare l'informazione ottenuta sul sistema nel bilancio dell'entropia. In effetti, il risultato dell'identificazione della metà del cilindro in cui si trova la particella deve essere stato registrato su qualche supporto per permettere di definire il protocollo successivo, (Se il peso viene agganciato dalla parte sbagliata, esso verrà abbassato, invece che alzato, nell'espansione del gas.) Quindi la trasformazione che abbiamo considerato non può dirsi ciclica, a meno che non si cancelli l'informazione contenuta nel supporto, riportandolo a uno stato di riferimento. Dobbiamo quindi considerare un sistema globale costituito dal nostro cilindro (S), dal serbatoio (R) e da una memoria (M) a due stati.

Inizialmente il cilindro non è diviso in due e la memoria sta in uno stato di riferimento, per

esempio 0. La parete mobile viene inserita nel cilindro, e la particella si trova con uguale probabilità a sinistra o a destra della parete. Quando viene misurata la posizione della particella, la memoria rimane nello stato 0 se la particella sta a sinistra, o viene posta nello stato 1 se sta a destra. Poi avviene l'espansione, il peso viene innalzato, guadagnando una certa quantità d'energia (inferiore a  $k_B T \ln 2$ ), e alla fine la parete mobile viene rimossa. Adesso bisogna riportare la memoria nello stato 0, indipendentemente dallo stato (0 o 1) in cui si trova. La validità universale del secondo principio richiede che questa operazione implichi la dissipazione (cioè la cessione al serbatoio di calore) di una quantità di energia almeno uguale a  $k_B T \ln 2$ . Altrimenti questa macchina fornirebbe un esempio di moto perpetuo del secondo tipo, permettendo di trasformare in lavoro una quantità illimitata di calore estratta da un unico serbatoio.

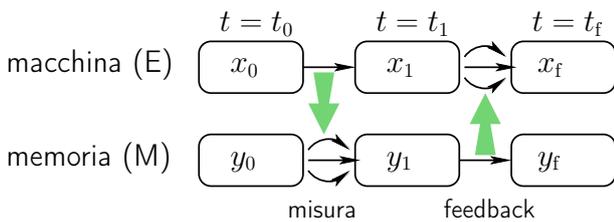
Questa conclusione è nota come il **principio di Landauer**, in onore di R. Landauer, che la enunciò nel 1961 [10]. Un'espressione esplicita del principio è dovuta a C. H. Bennett [11]:

"Ogni manipolazione di informazione logicamente irreversibile, come la cancellazione di un bit o la fusione di due percorsi computazionali, deve essere accompagnata da un corrispondente aumento di entropia nei gradi di libertà dell'apparato o del suo ambiente non associati al contenuto di informazione."

## Relazione di Sagawa-Ueda

Tuttavia questo argomento non è soddisfacente, perché fa discendere il principio di Landauer dal secondo principio della termodinamica. Vorremmo invece poter ricavare questo principio direttamente dai principi della meccanica statistica applicata a sistemi del tipo del diavoleto di Maxwell o della macchina di Szilard. In questo paragrafo cerchiamo, seguendo un argomento dovuto a Hal Tasaki [12], di rendere più precise queste considerazioni trattando dei sistemi costituiti da una macchina E (*engine*) accoppiata a una memoria M. Fisicamente, il motore contiene una parte attiva, analoga al cilindro contenente un singolo atomo considerato da Szilard, in contatto con un

serbatoio di calore alla temperatura  $T$ . Da parte sua, la memoria contiene una parte destinata a registrare le informazioni necessarie a manipolare il motore, in contatto con un altro serbatoio di calore. Il sistema  $E \cup M$  è termicamente isolato, ma può essere manipolato da un agente esterno. Supponiamo che tanto la macchina che la memoria siano sistemi classici, che evolvono in maniera deterministica e in accordo con il teorema di Liouville. L'evoluzione di questi sistemi è determinata istante per istante, secondo le leggi della meccanica, dalle loro hamiltoniane rispettive  $\mathcal{H}^{(E)}(x; \lambda_E)$  e  $\mathcal{H}^{(M)}(y; \lambda_M)$ , che dipendono da una collezione  $\lambda = (\lambda_E, \lambda_M)$  di parametri che possono essere manipolati dall'esterno.



**Figura 10:** Rappresentazione schematica dell'evoluzione temporale del sistema  $E \cup M$ . Dato lo stato iniziale  $(x_0, y_0)$  di  $E \cup M$  al tempo  $t_0$ , in un primo intervallo di tempo  $E$  evolve secondo un protocollo assegnato, mentre  $M$  evolve secondo un protocollo identificato da  $x_0$ . Questo processo costituisce la **misura**. In un secondo intervallo di tempo, l'evoluzione di  $E$  avviene secondo un protocollo dipendente dallo stato  $y_1$  raggiunto da  $M$  alla fine del processo di misura, in modo da effettuare il **feedback**, mentre  $M$  evolve secondo un protocollo fissato, scelto in modo da cancellare la dipendenza da  $y_1$  dei gradi di libertà che rappresentano l'informazione. Entrambi i protocolli sono scelti in modo da riportare le hamiltoniane di entrambi i sistemi alla loro forma iniziale. Le frecce verdi nel diagramma rappresentano gli effetti rispettivamente della misura e del feedback. Ispirato da [12].

L'evoluzione del sistema può essere suddivisa in diverse fasi (vedi Figura. 10):

1. Al tempo iniziale  $t_0$  la macchina e la memoria si trovano in uno stato iniziale, rispettivamente denotato con  $x_0 \in \mathcal{E}$  e  $y_0 \in \mathcal{M}$ , dove  $\mathcal{E}$  e  $\mathcal{M}$  rappresentano rispettivamente lo spazio delle fasi di  $E$  e di  $M$ . Si suppone che non ci siano state precedenti interazioni, e quin-

di che  $x_0$  e  $y_0$  siano quantità indipendenti, il che implica che la loro probabilità congiunta si fattorizza. Indicando con  $\rho(x, y; t)$  la probabilità congiunta dello stato  $x$  di  $E$  e dello stato  $y$  di  $M$  al tempo  $t$ , si ha quindi

$$\rho(x_0, y_0; t_0) = \rho_0^{(E)}(x_0) \rho_0^{(M)}(y_0). \quad (24)$$

2. In un primo intervallo di tempo,  $t_0 \leq t \leq t_1$ , la macchina  $E$  evolve seguendo un protocollo  $\lambda_E = (\lambda_E(t))$  fissato: quindi, al tempo  $t_1$ , essa si troverà in uno stato  $x_1$  che dipende esclusivamente dalla condizione iniziale  $x_0$ . Nello stesso intervallo di tempo,  $M$  evolve secondo un protocollo  $\lambda_M = (\lambda_M(t))$  determinato dal valore  $x_0$  dello stato iniziale di  $E$ . Questo protocollo dipende esplicitamente da  $x_0$ , ma si suppone che il valore  $\lambda_M(t_1)$  che il parametro di manipolazione  $\lambda_M$  assume al tempo finale  $t_1$  sia indipendente da  $x_0$ . In conseguenza della manipolazione, lo stato  $y_1$  di  $M$  al tempo  $t_1$  dipende tanto dalla condizione iniziale  $y_0$  di  $M$  che dalla condizione iniziale  $x_0$  di  $E$  al tempo  $t_0$ . Ci riferiremo al processo che si svolge in questo intervallo di tempo come alla **misura**. Infatti, in conseguenza di questa evoluzione, lo stato iniziale  $x_0$  di  $E$  viene rappresentato dallo stato  $y_1$  della memoria  $M$ . Questo effetto viene rappresentato dalla freccia verde che passa da  $E$  a  $M$  in Figura 10.
3. In un secondo intervallo di tempo,  $t_1 \leq t \leq t_f$ ,  $E$  ed  $M$  si scambiano i ruoli. Adesso è la macchina  $E$  che evolve secondo un protocollo determinato dallo stato  $y_1$  della memoria al tempo  $t_1$ : questa dipendenza rappresenta il **feedback** ed è indicata dalla freccia verde che passa da  $M$  ad  $E$  nella figura. Si suppone che, indipendentemente dal valore di  $y_1$ , il parametro  $\lambda_E$  assuma al tempo finale  $t_f$  il valore  $\lambda_E(t_0)$  che aveva al tempo iniziale  $t_0$ . Nel frattempo, la memoria  $M$  evolve secondo un protocollo  $\lambda_M = (\lambda_M(t))$  fissato, e scelto in modo da cancellare gli effetti dell'interazione con  $E$ . Questa ipotesi richiede che sia possibile distinguere, entro  $M$ , i gradi di libertà che portano informazione (cioè relativi alla memoria propriamente detta) dai gradi di libertà del rispettivo serbatoio

io di calore, che non sono accessibili per il feedback. Anche questo protocollo è scelto in modo tale che il valore di  $\lambda_M(t_f)$  al tempo finale sia uguale al suo valore  $\lambda_M(t_0)$  al tempo iniziale.

Dato che, una volta fissato  $x_0$ , le hamiltoniane di E e di M evolvono secondo un protocollo fissato, per il teorema di Liouville ognuna delle trasformazioni  $x_0 \rightarrow x_1$  e  $y_0 \rightarrow y_1$  (con  $x_0$  fissato) conserva il volume rispettivamente entro  $\mathcal{E}$  ed entro  $\mathcal{M}$ . Allo stesso modo, le trasformazioni  $y_1 \rightarrow x_f$  (con  $y_1$  fissato) e  $y_1 \rightarrow y_f$  conservano i rispettivi volumi. Inoltre la trasformazione dallo stato iniziale  $(x_0, y_0)$  a quello intermedio  $(x_1, y_1)$  è univoca e invertibile. Infatti, dato lo stato intermedio  $(x_1, y_1)$ , notiamo che l'evoluzione  $x_0 \rightarrow x_1$  è invertibile ed indipendente da  $y_1$ : quindi, dato  $x_1, x_0$  è univocamente determinato, e quindi anche la trasformazione  $y_0 \rightarrow y_1$  è determinata. Ma se  $x_0$  è fissato, essa è anche invertibile. Un simile ragionamento mostra che la trasformazione che porta da  $(x_1, y_1)$  a  $(x_f, y_f)$  è anch'essa univoca e invertibile. Concludendo, la trasformazione che porta dallo stato iniziale  $(x_0, y_0)$  allo stato finale  $(x_f, y_f)$  è univoca, invertibile, e conserva i volumi dello spazio delle fasi dei sistemi E ed M.

Per un sistema di questo tipo, e dato lo stato finale  $(x_f, y_f)$  di  $E \cup M$  espresso in funzione dello stato iniziale  $(x, y)$ , possiamo definire il lavoro compiuto rispettivamente su E e su M come segue:

$$W^{(E)}(x, y) = \mathcal{H}^{(E)}(x_f) - \mathcal{H}^{(E)}(x); \quad (25)$$

$$W^{(M)}(x, y) = \mathcal{H}^{(M)}(y_f) - \mathcal{H}^{(M)}(y). \quad (26)$$

In altre parole,  $W^{(E)}(x, y)$  è la differenza fra l'energia di E alla fine e all'inizio della manipolazione, supponendo che lo stato iniziale di  $E \cup M$  sia dato da  $(x, y)$ , ed analogamente  $W^{(M)}(x, y)$  è la corrispondente differenza per M. Ricordando che tanto E che M sono termicamente isolati (e comprendono ciascuno un proprio serbatoio di calore), la variazione della loro energia è pari al lavoro compiuto su ciascuno di essi. D'altra parte, la manipolazione è definita in modo che la hamiltoniana del sistema alla fine di essa è uguale alla hamiltoniana iniziale. Possiamo quindi applicare al sistema  $E \cup M$  la relazione di

Jarzynski (18), ottenendo

$$\begin{aligned} \langle e^{-W/k_B T} \rangle &= \\ \int dx dy e^{-(W^{(E)}(x, y) + W^{(M)}(x, y))/k_B T} \rho(x, y; t_0) & \\ = e^{-\Delta F/k_B T} = 1, & \end{aligned} \quad (27)$$

dove abbiamo definito il lavoro totale  $W$  compiuto sul sistema  $E \cup M$  come

$$W(x, y) = W^{(E)}(x, y) + W^{(M)}(x, y), \quad (28)$$

e abbiamo tenuto conto del fatto che  $\Delta F = 0$  se la hamiltoniana alla fine della manipolazione è pari a quella di partenza.

Vogliamo però generalizzare questa relazione considerando lo scambio di informazioni fra E ed M. A questo scopo, consideriamo la probabilità condizionata dello stato  $y_1$  di M alla fine della misura, dato lo stato  $x$  di E all'inizio della misura stessa:

$$\rho^{(M)}(y_1|x) = \int dy \delta(y_1 - y_1(x, y)) \rho_0^{(M)}(y), \quad (29)$$

dove denotiamo con  $y_1(x, y)$  il valore di  $y$  al tempo intermedio  $t_1$  che si ottiene quando lo stato iniziale del sistema è uguale a  $(x, y)$ . Possiamo allora valutare l'informazione scambiata nella misura fra E ed M, dati  $x$  e lo stato intermedio  $y_1$  di M, nella maniera seguente. Definiamo

$$\mathcal{I}(x, y_1) = \ln \frac{\rho^{(M)}(y_1|x)}{\rho^{(M)}(y_1)}, \quad (30)$$

dove  $\rho^{(M)}(y_1)$  è la distribuzione marginale dello stato intermedio  $y_1$  di M:

$$\rho^{(M)}(y_1) = \int dx \rho^{(M)}(y_1|x) \rho_0^{(M)}(x). \quad (31)$$

Allora la quantità di informazione totale scambiata fra E ed M nel processo di misura è data dalla media di  $\mathcal{I}(x, y_1)$ :

$$\begin{aligned} I(x : y_1) &= \langle \mathcal{I}(x, y_1) \rangle \\ &= \int dx dy_1 \rho^{(M)}(y_1|x) \rho_0^{(E)}(x) \mathcal{I}(x, y_1) \end{aligned} \quad (32)$$

Questa quantità è non-negativa, come mostrato in appendice. Allora si può mostrare (la dimostrazione è riportata in appendice) che valgono

le seguenti relazioni

$$\left\langle e^{-\left(W^{(E)}(x,y)/k_B T + \mathcal{I}(x,y_1)\right)} \right\rangle = 1; \quad (33)$$

$$\left\langle e^{-\left(W^{(M)}(x,y)/k_B T - \mathcal{I}(x,y_1)\right)} \right\rangle = 1. \quad (34)$$

Per la relazione di Jensen, l'equazione (33) implica

$$\left\langle W^{(E)}(x,y) \right\rangle \geq -k_B T I(x : y_1). \quad (35)$$

La relazione (33) è nota come **relazione di Sagawa-Ueda** [13] e costituisce la generalizzazione della relazione di Jarzynski che cercavamo. L'equazione (35) che ne consegue mostra che, come suggerito da Szilard, la macchina E può compiere lavoro sull'esterno (cioè il lavoro  $W^{(E)}$  compiuto su di essa può essere negativo) purché l'informazione scambiata fra essa e la memoria M non sia nulla. Tuttavia, applicando la relazione di Jensen alla (27) otteniamo che il lavoro totale compiuto sul sistema EUM non può essere negativo: in altri termini, che il lavoro estratto da E mediante il feedback viene più che compensato dal lavoro necessario per cancellare le informazioni contenute nella memoria. Questo è confermato dal risultato dell'applicazione della relazione di Jensen alla (34):

$$\left\langle W^{(M)}(x,y) \right\rangle \geq k_B T I(x : y_1). \quad (36)$$

Abbiamo così ottenuto una conferma del principio di Landauer nell'ambito di un approccio di meccanica statistica in un sistema descritto dalla meccanica hamiltoniana classica.

## Conclusioni

Sviluppi più recenti hanno messo in luce la dissipazione d'energia intrinsecamente collegata al controllo della regolarità dei motori molecolari, fornendo delle predizioni che hanno potuto essere confrontate con successo con l'esperienza. Questo tipo di relazioni è noto sotto il nome di **relazioni d'incertezza termodinamiche**. Analoghe relazioni sono state ottenute per la precisione della copia o della traduzione dell'informazione contenuta nei polimeri biologici, come il DNA o le proteine, e più in generale per identificare il costo energetico della manipolazione dell'infor-

mazione. Questo ha grande importanza in una situazione in cui una gran parte dell'energia viene dissipata in questa manipolazione (secondo alcune stime, quasi il 0.6% del consumo totale annuo di energia viene speso per la sola validazione via *blockchain* delle criptovalute). Purtroppo non ho abbastanza spazio qui per discutere di questi sviluppi, ma mi auguro di poterlo fare in un ulteriore contributo.

Spero di avere mostrato come la termodinamica stocastica abbia permesso di chiarire alcuni punti oscuri nelle fondazioni della meccanica statistica e di riconciliare la stocasticità osservata nei piccoli sistemi con il comportamento deterministico previsto dalla termodinamica dei sistemi macroscopici.

## Appendici

### A. Idee fondamentali della meccanica statistica

Nella meccanica statistica consideriamo un sistema costituito da un grandissimo numero di particelle. Supponiamo per il momento di poter descrivere la sua evoluzione mediante la meccanica classica. Allora, se il sistema è isolato (cioè se non ci sono forze esterne che agiscono su di esso), la conoscenza del suo microstato (cioè dei valori delle posizioni e delle velocità di ciascuna particella) ad un istante  $t_0$  determina univocamente la sua evoluzione a tempi successivi. Il microstato del sistema è noto quando siano date la posizione  $\mathbf{r}_\alpha$  e la velocità  $\mathbf{v}_\alpha$  di ciascuna particella  $\alpha$  (supposta puntiforme, cioè di dimensioni trascurabili rispetto alle distanze tra le particelle e priva di struttura interna). Si preferisce però descrivere il microstato di un tale sistema assegnando le posizioni  $\mathbf{r}_\alpha$  e le quantità di moto (o momenti)  $\mathbf{p}_\alpha = m_\alpha d\mathbf{r}_\alpha/dt$  delle particelle ( $\alpha = 1, \dots, N$ ) piuttosto che le posizioni e velocità. Lo spazio dei microstati così definito è detto **spazio delle fasi**. In questa rappresentazione, le equazioni del moto del sistema assumono una forma particolarmente semplice, e per esplicitarle è sufficiente la conoscenza dell'espressione dell'energia del sistema in funzione del microstato: questa funzione è detta **hamiltoniana**. Se indichiamo con  $\xi = (\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)$  il microstato di un sistema di  $N$  particelle puntiformi, ciascuna di massa

$m_\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, N$ ), e interagenti fra loro tramite un potenziale  $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; t)$  (possibilmente dipendente dal tempo  $t$ ), l'hamiltoniana è data da

$$\mathcal{H}(\xi; t) = \sum_{\alpha=1}^N \frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; t). \quad (37)$$

Allora le equazioni del moto che permettono di seguire l'evoluzione del sistema sono date da

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_\alpha}{dt} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_\alpha}; \\ \frac{d\mathbf{p}_\alpha}{dt} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_\alpha}. \end{aligned} \quad (38)$$

Questa espressione delle equazioni del moto vale anche per espressioni dell'hamiltoniana diverse dalla (37), purché sia espressa in funzione delle coordinate  $\mathbf{r}_\alpha$  e dei corrispondenti momenti coniugati  $\mathbf{p}_\alpha$ .

L'evoluzione del sistema viene descritta nello spazio delle fasi, in cui lo stato del sistema è identificato dalle posizioni  $\mathbf{r}_\alpha$  e quantità di moto  $\mathbf{p}_\alpha$  di ciascuna particella  $\alpha$ , perché in esso vale il **teorema di Liouville**. Consideriamo all'istante  $t_0$  una regione  $\Gamma_0$  dello spazio delle fasi, e indichiamo con  $|\Gamma_0|$  il suo volume:

$$|\Gamma_0| = \int_{\Gamma_0} \prod_{\alpha=1}^N d\mathbf{r}_\alpha d\mathbf{p}_\alpha, \quad (39)$$

dove l'integrale è esteso a tutta la regione  $\Gamma_0$ . Indichiamo con

$$\xi_0 = ((\mathbf{r}_1^{(0)}, \mathbf{p}_1^{(0)}), \dots, (\mathbf{r}_N^{(0)}, \mathbf{p}_N^{(0)})), \quad (40)$$

un generico microstato appartenente a  $\Gamma_0$ . Se il sistema si trova in  $\xi_0$  all'istante  $t = t_0$ , si troverà all'istante  $t$  in un determinato microstato  $\xi(t; \xi_0)$ . Al variare di  $\xi_0$  in  $\Gamma_0$ , questo stato evoluto percorrerà una regione  $\Gamma_t$ , che è l'immagine evoluta di  $\Gamma_0$ . Il teorema di Liouville dice che il volume  $|\Gamma_t|$  della regione evoluta è uguale al volume  $|\Gamma_0|$  della regione iniziale. È importante sottolineare che il teorema di Liouville vale anche quando la dinamica del sistema, descritta dalla sua hamiltoniana  $\mathcal{H}(\xi; t)$ , dipende esplicitamente dal tempo. Inoltre, una forma del teorema di Liouville vale anche per sistemi quantistici. Nel seguito considereremo esplicitamente solo sistemi

classici.

Il legame tra la meccanica e la termodinamica è espresso dal **postulato di Boltzmann**, che impone una relazione fra l'entropia termodinamica  $S$  di un sistema in uno stato di equilibrio termodinamico e il volume  $|\Gamma|$  della regione accessibile dello spazio delle fasi corrispondente a quello stato:

$$S = k_B \ln |\Gamma|. \quad (41)$$

In questa equazione,  $k_B$  è la costante di Boltzmann, che vale approssimativamente  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K. Per interpretare questa relazione, notiamo che uno stato termodinamico di equilibrio di un sistema è identificato dai valori di un numero finito e piccolo di funzioni di stato  $(X_0(\xi), X_1(\xi), \dots, X_r(\xi))$ , dove, per esempio,  $X_0(\xi)$  è l'energia interna,  $X_1(\xi)$  il volume,  $X_f(\xi)$  il numero di particelle, e così via. Allora la regione accessibile  $\Gamma(X_0, X_1, \dots, X_r)$  è la regione dello spazio delle fasi in cui queste funzioni termodinamiche assumono i valori dati, a meno di piccole incertezze. Essa è quindi definita dalle seguenti disuguaglianze:

$$\begin{aligned} X_0 &\leq X_0(\xi) \leq X_0 + \Delta X_0, \dots, \\ X_r &\leq X_r(\xi) \leq X_r + \Delta X_r. \end{aligned} \quad (42)$$

Si può mostrare che il valore preciso delle incertezze  $\Delta X_0, \dots, \Delta X_r$  non ha importanza. Il corrispondente volume è dato da

$$|\Gamma(X_0, X_1, \dots, X_r)| = \int_{\Gamma(X_0, X_1, \dots, X_r)} d\xi, \quad (43)$$

dove l'integrale è esteso alla regione accessibile  $\Gamma(X_0, X_1, \dots, X_r)$ .

A uno stato di equilibrio termodinamico corrisponde, in generale, una distribuzione di probabilità  $p(\xi)$  nello spazio delle fasi. Questo non è contraddittorio con l'espressione data sopra della regione accessibile dello spazio delle fasi. Infatti, per i sistemi termodinamici macroscopici si può far vedere che la distribuzione di probabilità  $p(\xi)$  è sostanzialmente diversa da zero solo nella regione accessibile. Consideriamo per esempio il caso di un sistema S in contatto con un serbatoio di calore R molto più grande. L'energia  $E = E^{(S)} + E^{(R)}$  del sistema totale  $S \cup R$  è fissata. Quindi la probabilità che il sistema S si trovi in uno stato microscopico  $\xi$  caratterizzato

dal valore  $E^{(S)}(\xi)$  dell'energia è proporzionale al volume  $|\Gamma^{(R)}(E - E^{(S)}(\xi))|$  della regione accessibile dello spazio delle fasi di R, con energia pari a  $E - E^{(S)}(\xi)$ . Per il postulato di Boltzmann, questo volume può essere espresso in termini dell'entropia  $S^{(R)}$  del serbatoio di calore, mediante l'equazione

$$|\Gamma^{(R)}(E - E^{(S)}(\xi))| = e^{S^{(R)} \frac{E - E^{(S)}(\xi)}{k_B}}. \quad (44)$$

D'altra parte, si ha

$$S^{(R)}(E - E^{(S)}(\xi)) \simeq S^{(R)}(E) - \frac{1}{T} E^{(S)}(\xi), \quad (45)$$

dove

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S^{(R)}}{\partial E}, \quad (46)$$

è l'inverso della temperatura assoluta determinata dal serbatoio di calore. Otteniamo così la **distribuzione di Maxwell-Boltzmann**:

$$p^{\text{eq}}(\xi) = \frac{1}{Z} e^{-E^{(S)}(\xi)/k_B T}. \quad (47)$$

Il fattore di normalizzazione  $Z$  è chiamato **funzione di partizione**, ed è dato da

$$Z = \int d\xi e^{-E^{(S)}(\xi)/k_B T}, \quad (48)$$

dove l'integrale è esteso a tutto lo spazio delle fasi di S. Si dimostra facilmente che l'entropia di S è espressa in termini della distribuzione di probabilità  $p^{\text{eq}}(\xi)$  da

$$S = -k_B \int d\xi p^{\text{eq}}(\xi) \ln p^{\text{eq}}(\xi). \quad (49)$$

Questa relazione è nota come **formula di Gibbs**. L'espressione a secondo membro ha naturalmente un valore per distribuzioni  $p(\xi)$  arbitrarie. A parte il fattore  $k_B$ , essa è una misura generale dell'incertezza contenuta in una distribuzione di probabilità  $p(\xi)$  ed è nota come **entropia di Shannon**. Sfruttando questa relazione, si ottiene l'espressione dell'energia libera  $F = E - TS$  in termini della funzione di partizione  $Z$ :

$$F = -k_B T \ln Z. \quad (50)$$

## B. Elementi di teoria dell'informazione

Consideriamo un sistema che può trovarsi in uno degli  $N$  stati,  $x = 1, \dots, N$ , con probabilità  $p_x$ . Qual è l'incertezza che abbiamo sul suo stato? In altre parole, possiamo valutare qual è la quantità di informazione che riceviamo (in media) quando conosciamo il suo stato  $x$  con certezza? Questa quantità è valutata dall'entropia di Shannon  $H_S(p)$ , definita da

$$H_S(p) = -k \sum_{x=1}^N p_x \ln p_x, \quad (51)$$

dove  $k$  è una costante positiva, per altro arbitraria. In questa espressione, si conviene che il contributo di  $p_x \ln p_x$  si annulli quando  $p_x = 0$ . Si può mostrare abbastanza facilmente che questa quantità è l'unica funzione della distribuzione di probabilità  $p = (p_x)$  che soddisfa le seguenti condizioni:

1.  $H_S(p)$  è una funzione continua delle  $p_x$ . Quindi piccole variazioni delle  $p_x$  implicano piccole variazioni di  $H_S(p)$ .
2. Se  $x = 1, \dots, N$  e  $p_x = 1/N$ , allora  $\mathcal{I}(N) = H_S(\frac{1}{N}, \dots, \frac{1}{N})$  è una funzione crescente di  $N$ . In effetti, l'incertezza di una distribuzione uniforme su  $N$  stati aumenta al crescere di  $N$ .
3. La misura dell'incertezza è coerente, nel senso che non varia se la si può misurare in più di una maniera.

Per rendere più chiara l'ultima condizione, supponiamo di raggruppare gli  $N$  stati  $x$  in  $M < N$  gruppi  $W_y$  identificati dalla variabile  $y$ ,  $y = 1, \dots, M$ . Conseguentemente si avrà che la probabilità  $w_y$  che  $y$  abbia un determinato valore è data da

$$w_y = \sum_{x \in W_y} p_x. \quad (52)$$

Inoltre la probabilità condizionata che il sistema si trovi nello stato  $x$ , noto che sia che  $y$  assume un determinato valore, è espressa da

$$p_{x|y} = \begin{cases} p_x/w_y, & \text{se } x \in W_y, \\ 0, & \text{altrimenti.} \end{cases} \quad (53)$$

Si richiede allora che

$$H_S(p) = H_S(w) + \sum_y w_y H_S(p_{x|y}). \quad (54)$$

In particolare, se le  $x$  e le  $y$  sono tutte ugualmente probabili, si ha

$$H_S(p) = \mathcal{I}(N) = \mathcal{I}(M) + \mathcal{I}(N/M), \quad (55)$$

il che suggerisce la relazione  $\mathcal{I}(N) \propto \ln N$ . Queste condizioni identificano  $H_S(p)$  a meno del fattore positivo  $k$ . In teoria dell'informazione si usa porre  $k = 1/\ln 2$ : la corrispondente unità di informazione è detta *bit*, e corrisponde all'incertezza di una variabile binaria in cui le due alternative sono equiprobabili. Se si pone  $k$  uguale alla costante di Boltzmann  $k_B$ , otteniamo l'entropia di Gibbs, che è uguale all'entropia termodinamica per sistemi descritti dalla distribuzione di equilibrio di Maxwell-Boltzmann.

Per confrontare fra loro due distribuzioni di probabilità,  $p$  e  $q$ , della stessa variabile  $x$  si introduce la **divergenza di Kullback-Leibler**  $D_{KL}(p||q)$ , definita da

$$D_{KL}(p||q) = \sum_x p_x \ln \frac{p_x}{q_x}. \quad (56)$$

Tramite la disuguaglianza  $\ln x < x - 1$  si mostra facilmente che  $D_{KL}(p||q) \geq 0$ , e che essa si annulla solo se  $p_x = q_x$ ,  $x = 1, \dots, N$ . Quindi  $D_{KL}(p||q)$  misura in un certo senso la distanza di  $p$  da  $q$ . Tuttavia, a differenza della distanza geometrica, essa non è simmetrica: per esempio, se  $p_x > 0$  per una  $x$  in cui  $q_x$  si annulla, si ha  $D_{KL}(p||q) = \infty$ , mentre  $D_{KL}(q||p)$  può essere finita.

La divergenza di Kullback-Leibler può essere utilizzata per valutare l'informazione condivisa da due variabili aleatorie,  $x$  e  $y$ . Si definisce infatti l'**informazione mutua**  $I(x : y)$  tramite l'espressione

$$I(x : y) = \sum_{x,y} p_{x,y} \ln \frac{p_{x,y}}{p_x p_y}, \quad (57)$$

dove  $p_x = \sum_y p_{x,y}$  è la **distribuzione marginale** di  $x$ , ed analogamente per  $p_y$ . Quindi  $I(x : y)$  è la divergenza di Kullback-Leibler fra la distribuzione congiunta  $p_{x,y}$  e il prodotto delle distribuzioni marginali. Essa è quindi non-negativa, e può an-

che essere espressa in funzione delle probabilità condizionate  $p_{x|y}$  e  $p_{y|x}$  da

$$I(x : y) = \sum_{x,y} p_{x|y} p_y \ln \frac{p_{x|y}}{p_x} = \sum_{x,y} p_{y|x} p_x \ln \frac{p_{y|x}}{p_y}. \quad (58)$$

Essa può essere anche espressa in termini dell'**entropia condizionata**  $H_S(x|y)$  definita da

$$H_S(x|y) = - \sum_{x,y} p_{x,y} \ln p_{x|y}, \quad (59)$$

mediante la

$$I(x : y) = H_S(p_x) - H_S(x|y). \quad (60)$$

Si vede quindi che  $I(x : y)$  esprime la diminuzione dell'incertezza su  $x$  data dall'informazione ottenuta su  $y$ .

## C. Dimostrazione delle relazioni (33) e (34)

Sia  $f(x, y_1)$  una funzione arbitraria dello stato iniziale  $x$  di E e dello stato intermedio  $y_1$  di M. Otteniamo allora

$$\begin{aligned} & \left\langle e^{-W^{(E)}(x,y)/k_B T} f(x, y_1) \right\rangle \\ &= \int dx dy e^{-W^{(E)}(x,y)/k_B T} f(x, y_1(x, y)) \rho(x, y; t_0) \\ &= \int dx dy dy_1 \delta(y_1 - y_1(x, y)) \\ & \quad e^{-W^{(E)}(x,y)/k_B T} f(x, y_1) \rho(x, y; t_0) \\ &= \int dx dy dy_1 \delta(y_1 - y_1(x, y)) \\ & \quad \rho_0^{(M)}(y) e^{-W^{(E)}(x,y)/k_B T} f(x, y_1) \rho_0^{(E)}(x) \\ &= \int dx dy_1 \rho^{(M)}(y_1|x) e^{-W^{(E)}(x,y)/k_B T} \\ & \quad f(x, y_1) \rho_0^{(E)}(x), \end{aligned}$$

dove  $y_1(x, y)$  è il valore dello stato di M al tempo intermedio  $t_1$ , dato lo stato iniziale  $x$  di E e lo stato iniziale  $y$  di M. Adesso abbiamo  $\rho_0^{(E)}(x) = e^{-\mathcal{H}^{(E)}(x)/k_B T} / Z^{(E)}$ , dove  $Z^{(E)} = \int dx e^{-\mathcal{H}^{(E)}(x)/k_B T}$  è la funzione di partizione, dato che si suppone che il sistema sia inizialmente all'equilibrio. D'altra parte, vale la (26).

Sostituendo queste relazioni, otteniamo

$$\begin{aligned} & \left\langle e^{-W^{(E)}(x,y)/k_B T} f(x, y_1) \right\rangle \\ &= \int dx dy_1 \rho^{(M)}(y_1|x) f(x, y_1) \\ & \frac{e^{-\mathcal{H}^{(E)}(x_f(x, y_1))/k_B T}}{Z^{(E)}}, \end{aligned} \quad (61)$$

dove abbiamo indicato con  $x_f(x, y_1)$  il valore di  $x$  all'istante finale  $t_f$ , dati il valore iniziale  $x$  dello stato di E e il valore  $y_1$  dello stato di M al tempo intermedio  $t_1$ . Infatti, una volta che sia dato lo stato iniziale  $x$  di E,  $x_f$  dipende dallo stato iniziale  $y$  di M solo per il tramite di  $y_1$ . Supponiamo adesso che  $f(x, y_1)$  sia pari a

$$e^{-\mathcal{I}(x, y_1)} = \rho^{(M)}(y_1) / \rho^{(M)}(y_1|x)$$

Otteniamo

$$\begin{aligned} & \left\langle e^{-(W^{(E)}(x,y)/k_B T + \mathcal{I}(x, y_1))} \right\rangle \\ &= \int dx dy_1 \rho^{(M)}(y_1) \\ & \frac{e^{-\mathcal{H}^{(E)}(x_f(x, y_1))/k_B T}}{Z^{(E)}}. \end{aligned} \quad (62)$$

Tenendo conto che, ovviamente,

$$\int dy_1 \rho^{(M)}(y_1) = 1,$$

questa espressione si riduce a

$$\begin{aligned} & \int dx \frac{e^{-\mathcal{H}^{(E)}(x_f(x, y_1))/k_B T}}{Z^{(E)}} \\ &= \int dx_f \frac{e^{-\mathcal{H}^{(E)}(x_f)/k_B T}}{Z^{(E)}} = 1, \end{aligned} \quad (63)$$

dove abbiamo sfruttato il teorema di Liouville che implica  $dx_f = dx$ , dove  $x_f = x_f(x, y_1)$ . Abbiamo così ottenuto la (33). Per ottenere la (34), supponiamo che  $g(x, y_1)$  sia una funzione arbitraria dello stato iniziale  $x$  di E e dello stato intermedio  $y_1$  di M. Adesso valutiamo un'analogia media, in cui appare il lavoro  $W^{(M)}$  compiuto sulla memoria piuttosto che quello compiuto sulla macchina. Otteniamo

$$\begin{aligned} & \left\langle e^{-W^{(M)}(x,y)/k_B T} g(x, y_1) \right\rangle \\ &= \int dx dy e^{-W^{(M)}(x,y)} g(x, y_1(x, y)) \rho(x, y; t_0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \int dx dy g(x, y_1(x, y)) \\ & \frac{e^{-\mathcal{H}^{(M)}(y_1(x, y))/k_B T}}{Z^{(M)}} \rho_0^{(E)}(x) \\ &= \int dx dy_f g(x, y_1(y_f)) \\ & \rho_0^{(E)}(x) \frac{e^{-\mathcal{H}^{(M)}(y_f)/k_B T}}{Z^{(M)}}, \end{aligned} \quad (64)$$

dove  $y_1(y_f)$  è il valore dello stato di M al tempo intermedio  $t_1$ , che è univocamente determinato dallo stato finale  $y_f$  di M, dato che l'evoluzione di M fra  $t_1$  e  $t_f$  è indipendente dallo stato di E. Per ottenere l'ultima uguaglianza abbiamo sfruttato di nuovo l'espressione (26) del lavoro  $W^{(M)}$  e della distribuzione iniziale, preso come variabile di integrazione  $y_f$  al posto di  $y$  e sfruttato il teorema di Liouville. Supponiamo ora che  $g(x, y_1)$  sia dato da  $e^{\mathcal{I}(x, y_1)}$ . Si ha allora

$$\begin{aligned} & \int dx g(x, y_1) \rho_0^{(E)}(x) \\ &= \int dx \frac{\rho^{(M)}(y_1|x)}{\rho^{(M)}(y_1)} \rho_0^{(E)}(x) = 1. \end{aligned} \quad (65)$$

Allora si vede subito che l'integrale ottenuto è pari a 1, da cui segue la (34).

È da sottolineare che la decomposizione del lavoro totale  $W$  nella forma

$$W^{(E)} + W^{(M)} = (W^{(E)} + U) + (W^{(M)} - U), \quad (66)$$

quando  $U = k_B T I$ , ha la proprietà che tanto la quantità che appare nel primo membro e ciascuno dei termini che appaiono nel secondo membro soddisfano relazioni di fluttuazione analoghe alla relazione di Jarzynski. Si può vedere che questa decomposizione è unica nel modo seguente. Perché l'integrale che appare nella (61) possa trasformarsi nel prodotto di due integrali indipendenti, occorre che la funzione  $f(x, y_1)$  abbia la forma

$$f(x, y_1) = \frac{\nu(y_1)}{\rho^{(M)}(y_1|x)}. \quad (67)$$

Perché l'integrale risultante valga 1, occorre che la funzione  $\nu(y_1)$  che appare in questa equazione

soddisfi la relazione

$$\int dy_1 \nu(y_1) = 1. \quad (68)$$

D'altra parte, la semplificazione dell'integrale che appare nell'equazione (64) ha luogo non appena la funzione  $g(x, y_1)$  soddisfa la relazione  $\int dx g(x, y_1) \rho_0^{(E)}(x) = \text{const.}, \forall y_1$ , con la costante pari a 1 se vogliamo ottenere la relazione di Jarzynski. Ma se vogliamo che valga la decomposizione (66) dobbiamo avere  $g = 1/f$ . Sostituendo la (67) in questa relazione, otteniamo

$$1 = \int dx \frac{\rho^{(M)}(y_1|x)}{\nu(y_1)} \rho_0^{(E)}(x) = \frac{\rho^{(M)}(y_1)}{\nu(y_1)}. \quad (69)$$

Questo determina univocamente  $\nu(y_1)$  e quindi che

$$g(x, y_1) = \frac{1}{f(x, y_1)} = e^{\mathcal{I}(x, y_1)}, \quad (70)$$

confermando l'unicità della decomposizione (66) con  $U = k_B T I$ .



- [1] J. W. Gibbs: *Elementary Principles in Statistical Mechanics: Developed with Especial Reference to the Rational Foundations of Thermodynamics*, C. Scribner's sons, New York (1902).
- [2] A. Einstein: *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, Ann. Physik, 17 (1905) 549.  
Traduzione italiana: A. Einstein: *Il moto delle particelle in sospensione nei fluidi in quiete, come previsto dalla teoria cinetico-molecolare del calore*, in *Opere Scelte*, a cura di E. Bellone. Bollati Boringhieri, Torino (1988) Pagg. 136-147.
- [3] J. Perrin: *Les Atomes*, Alcan, Paris (1912).  
Traduzione italiana: J. Perrin, *Gli atomi*. Editori Riuniti, Roma (2014).
- [4] C. Jarzynski: *Equalities and inequalities: Irreversibility and the second law of thermodynamics at the nanoscale*, Annual Reviews of Condensed Matter Physics, 2 (2011) 329.
- [5] U. Seifert: *Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems, and molecular machines*, Reports on Progress in Physics, 75 (2012) 126001.
- [6] L. Peliti, S. Pigolotti: *Stochastic Thermodynamics: An Introduction*, Princeton University Press, Princeton (USA) (2021).
- [7] B. Cleuren, C. Van den Broeck, R. Kawai: *Fluctuation and dissipation of work in a Joule experiment*, Phys. Rev. Lett., 96 (1996) 050601.

- [8] A. Mossa, M. Manosas, N. Forns, J. M. Huguet, F. Ritort: *Dynamic force spectroscopy of DNA hairpins: I. Force kinetics and free energy landscapes*, Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment, (2009) 2009.P02060
- [9] L. Szilard: *Über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen*, Zeitschrift für Physik, 53 (1929) 840.
- [10] R. Landauer: *Irreversibility and heat generation in the computing process*, IBM Journal of Research and Development, 3 (1961) 183.
- [11] C. H. Bennett: *The thermodynamics of computation—A review*, International Journal of Theoretical Physics, 21 (1982) 905.
- [12] H. Tasaki: *Unified Jarzynski and Sagawa-Ueda relations for Maxwell's demon*, arXiv:1308.3776v1, (2013) .
- [13] T. Sagawa, M. Ueda: *Generalized Jarzynski equality under nonequilibrium feedback control*, Physical Review Letters, 104 (2010) 090602.



**Luca Peliti:** è stato Professore Ordinario di Meccanica Statistica presso l'Università "Federico II" di Napoli. Si è occupato di meccanica statistica, applicata in particolare a sistemi di interesse biologico, e dell'approccio statistico alla teoria dell'evoluzione. È autore, in particolare, di *Appunti di Meccanica Statistica* (Bollati Boringhieri, 2003) e di *Stochastic Thermodynamics: An Introduction*, in collaborazione con Simone Pigolotti, Princeton University Press (2021). Al momento è vice direttore del Santa Marinella Research Institute.