
Materiali fatti di molecole macroscopiche: dai granulari alla materia attiva

Hopeless thing sand. Nothing grows in it. All fades.

J. Joyce. Ulysses

Andrea Puglisi

*Istituto dei Sistemi Complessi - Consiglio Nazionale delle Ricerche
Dipartimento di Fisica, Università di Roma Sapienza, P.le Aldo Moro 2, 00185, Rome, Italy*

La Meccanica statistica è nata per descrivere sistemi fatti di molte molecole, provando a dedurre le leggi della materia che emergono dalle proprietà dei singoli costituenti. Negli ultimi decenni questa disciplina ha imparato a trattare sistemi in cui le unità elementari non sono più molecole ma particelle macroscopiche: l'esempio principale che descriviamo qui è la cosiddetta materia granulare, formata da grani di dimensioni millimetriche. Un materiale granulare può presentarsi in fasi simili a quelle di un materiale molecolare: solida, liquida o gassosa, ma le leggi che governano questi stati e le transizioni tra esse sono ancora poco comprese e riservano numerose sorprese. Un ruolo essenziale nella Fisica dei materiali granulari è giocato dagli attriti, ovvero l'ine-

vitabile conversione dell'energia dalla scala macroscopica a quella microscopica. Un granulare sottoposto a vibrofluidizzazione diventa quindi un esempio naturale di sistema stazionario fuori dall'equilibrio termodinamico, in cui si può osservare l'emergere spontaneo di ordine sotto forma di fenomeni convettivi, separazione di fase, segregazione, e effetti motore. In questa breve rassegna di fenomeni e teorie granulari, accennerò anche alle numerose analogie con i sistemi attivi, formati da particelle dotate di auto-propulsione, quali i batteri e gli uccelli.

Introduzione

Che differenza c'è tra un gas di molecole e un gas di palline? Perché rovesciare un secchio di granaglie ci sembra tanto simile a versare dell'acqua

da una bottiglia, eppure il flusso di uscita dal fondo di un silo può interrompersi senza preavviso? Come mai agitando una miscela di diverse sabbie possiamo arrivare a separare i diversi materiali, mentre una miscela di liquidi diversi non si separa? Queste domande vicine alla vita di tutti i giorni e a molte applicazioni industriali sono l'occasione per parlare di una direzione recente della Fisica teorica, ovvero la Meccanica statistica di non-equilibrio.

Un po' di storia. La Meccanica statistica è una delle branche principali della Fisica teorica, nata ancora prima della Relatività generale e della Meccanica quantistica ad opera di alcuni padri fondatori nella seconda metà del diciannovesimo secolo, principalmente James Clerk Maxwell e Ludwig Boltzmann. L'intento della teoria è costruire una descrizione statistica di un sistema formato da moltissime molecole, in modo da poter dedurre le proprietà macroscopiche del sistema a partire da quelle microscopiche dei singoli costituenti. La Meccanica statistica ha avuto i suoi primi successi nello spiegare l'origine microscopica della pressione e della temperatura di un gas, e della relazione (equazione di stato) che lega queste quantità. L'opera di Boltzmann ha permesso poi di dare una definizione microscopica dell'entropia e di affrontare la questione dell'evoluzione temporale, ovvero di cosa accade quando le proprietà statistiche di questi sistemi composti da molte molecole cambiano nel tempo, arrivando a comprendere il significato microscopico (puramente probabilistico) del secondo principio della termodinamica, secondo il quale in un sistema isolato l'entropia di un sistema non può diminuire. Nei decenni successivi la Meccanica statistica ha raccolto i suoi maggiori successi sul vasto terreno dei sistemi all'equilibrio termodinamico, dove l'entropia è già massima e questo permette di dedurre più facilmente le proprietà statistiche di un sistema conoscendo solo la sua l'Hamiltoniana ovvero la funzione che ne determina l'energia. Il ventesimo secolo è stato quindi dominato dall'applicazione della ricetta fondamentale della Meccanica statistica di equilibrio ai sistemi più disparati, arrivando a comprendere in profondità gli affascinanti meccanismi delle transizioni di fase, anche in situazioni estreme come temperature molto basse o forti correlazioni, grazie anche al-

l'introduzione, in questo schema teorico, delle leggi della Meccanica quantistica.

La conservazione dell'energia. Fin verso gli anni '80 del ventesimo secolo, in tutta la trattazione della Meccanica statistica di equilibrio, come anche nelle numerose sortite di questa teoria verso i fenomeni di non-equilibrio (dovuti cioè a rilasciamenti del sistema da condizioni iniziali atipiche, oppure alla presenza di forze esterne che ne perturbano lo stato di equilibrio), un principio è sempre stato tenuto fermo, ovvero la conservazione dell'energia, che produce due fondamentali conseguenze: la presenza di una ben definita Hamiltoniana e l'esistenza, nella maggior parte dei casi, di un bagno termico, ovvero un sistema molto più grande di quello considerato, che svolge il ruolo di riserva o tampone di energia.

La conservazione dell'energia è, ovviamente, un principio che non è mai messo in discussione in Fisica. Al di fuori della Meccanica statistica viene a volte trascurato per lasciar posto ad una descrizione effettiva di alcuni sistemi macroscopici, spesso per scopi applicativi al confine tra la Fisica e l'Ingegneria. Ad esempio la conservazione dell'energia è trascurata nei modelli di attrito, fin dall'epoca dei primi studi ad opera di Guillaume Amontons e Charles Augustin Coulomb, risalenti all'infanzia della rivoluzione industriale. Ugualmente la si trascura nei modelli di fluidodinamica con viscosità, come per esempio nell'equazione di Navier-Stokes. Anche la Meccanica statistica è stata costretta a trascurare la conservazione dell'energia quando si è rivolta allo studio di alcuni sistemi inizialmente interessanti solo per gli ingegneri, ovvero i materiali granulari, le cui interazioni coinvolgono - per l'appunto - l'attrito e la viscosità. La rinuncia di uno dei principi fondamentali della teoria, è stata in realtà l'occasione per aprire la disciplina a un mondo molto più ampio di fenomeni (tutti macroscopici) che non comprendono solo i materiali granulari ma anche materiali viventi ovvero formati da molte unità elementari di interesse biofisico, quali i tessuti cellulari, le colonie di batteri e persino i banchi di pesci e gli stormi di uccelli. È bene però raccontare questa storia dall'inizio, spiegando prima di tutto cosa sono i materiali granulari.



Figura 1: Alcuni esempi di materiali granulari che si trovano in natura, nell'industria e... nello spazio.

Materiali emergenti, nella vita quotidiana

I sistemi granulari ci circondano [1]. Si tratta di qualunque insieme di molti grani con un diametro di circa un millimetro, anche un po' più piccoli (decine di micron) o un po' più grandi. Lo zucchero, il sale, la farina, il riso, sono i sistemi granulari che troviamo nelle nostre cucine. La neve, la grandine, la sabbia, sono granulari presenti in natura. Possiamo considerare sistemi granulari anche gli anelli planetari, formati da rocce e polveri di dimensioni anche molto maggiori del millimetro. L'interesse applicativo per questi sistemi, che precede la Fisica di molti decenni, riguarda numerosi processi minerari e industriali, essendo considerati materiali granulari i suoli da cui si estraggono le risorse energetiche naturali, le polveri utilizzate in molte manifatture, nella produzione di alimenti e medicinali, in molti aspetti della chimica industriale. Ottimizzare questi e altri processi, come il trasporto e lo stoccaggio di granaglie o sabbie per il cemento, può dar luogo a risparmi considerevoli. La comprensione della dinamica dei mezzi granulari può avere conseguenze anche per lo studio del rischio geologico, in particolare per i terremoti e le valanghe, ma anche per il trasporto dei detriti nei fiumi.

Sebbene per un granulare si capisca l'uso del termine sistema è meno chiaro (ma molto frequente il suo uso) il termine materiale. I singoli grani sono composti da materiali usuali, sostanze ordinarie (molecolari) in fase solida. Perché allora si parla di materiali granulari? Il termine deriva dall'osservazione che un insieme di molti grani solidi ha un comportamento piuttosto peculiare, diverso da quello dei solidi o di altre fasi o materiali esistenti. È il caso quindi di parlare di materiale emergente, che di fatto esiste solo come conseguenza dell'aver preso molte unità elementari interagenti, ciascuna composta da un materiale solido ordinario.

Quali sono gli ingredienti fisici che rendono strano, o anomalo, il comportamento di un materiale granulare? L'ingrediente fondamentale è la macroscopicità delle unità elementari. Un granello di un millimetro di diametro, a differenza di un singolo atomo o una singola molecola (le unità elementari dei materiali ordinari), è composto a sua volta di un numero enorme di atomi e molecole. Per via delle sue dimensioni, il moto del centro di massa di un granello non risente (se non in maniera del tutto trascurabile) dell'agitazione termica a temperatura ambiente: l'invisibile agitazione molecolare che permea tutte le sostanze è responsabile della dinamica di atomi e molecole ma certamente non può mettere in moto dei granelli di sabbia. Per lo stesso motivo, un granello di sabbia lasciato cadere da una certa altezza su un piano solido dissiperà rapidamente tutta l'energia cinetica acquisita durante la caduta: questa energia non sparisce ma viene trasformata in agitazione termica (dapprima all'interno del grano e nel piano solido, per finire poi dispersa in tutto l'ambiente circostante), che per lo stesso motivo di prima, è invisibile alla scala del granello e non può tornare ad animare il suo moto macroscopico. Queste due conseguenze della macroscopicità, due facce della stessa medaglia, ovvero l'irrelevanza della temperatura e la dissipazione di energia negli urti, sono le caratteristiche essenziali di un materiale granulare, che ne determinano tutte le anomalie e rappresentano il... ruvido guanto di sfida lanciato alla Meccanica statistica.

Le fasi granulari. Un materiale granulare può trovarsi in stati all'apparenza simili a quello solido, liquido o gassoso, ma che nella maggior par-

te dei casi sono stati intermedi o ambigui [2, 3]. Un cumulo di sabbia può essere in uno stato di quiete, del tutto simile a un solido, se gli angoli delle pendici sono minori dell'angolo critico per la formazione di valanghe. Al contrario, se l'angolo delle pendici supera l'angolo critico, una parte considerevole del cumulo scorre in maniera simile a un fluido, sotto l'effetto della gravità, formando per l'appunto valanghe. Versando un pacco di farina in una scatola si ha l'impressione di versare un liquido, ad esempio osservando come questo prende la forma del contenitore in cui si versa. È facile però avere una sensazione di solidità provando a comprimere la superficie della farina nella scatola, ad esempio con una mano o un pugno. Sensazione sostituita da quella di fluidità, se si immerge un dito o un cucchiaino, o da quella di un gas, se si soffia all'interno della scatola, sollevando in aria una nuvola di farina. Si tratta, ovviamente, di comportamenti che conseguono a perturbazioni esterne (versare, premere, scavare, soffiare), ma che comunque configurano una grande varietà di risposte per un sistema che è sostanzialmente sempre nelle stesse condizioni iniziali. I materiali molecolari raramente mostrano questa particolare sensibilità al tipo di perturbazione. Qualche esempio di questa variabilità è presente in materiali solidi con particolari strutture cristalline che danno luogo a risposte differenti (duttilità, malleabilità, esfoliazione): si tratta comunque di proprietà che caratterizzano particolari materiali e quindi giustificano ancora di più l'uso del termine *materiale* o *stato della materia* per i sistemi granulari.

Granulari statici. Uno dei fenomeni più sorprendenti osservati nei materiali granulari in assenza di perturbazioni esterne è la cosiddetta **legge di Janssen**. Questa legge descrive il comportamento della pressione all'interno di un materiale granulare in un contenitore cilindrico (con possibili estensioni anche ad altre geometrie). Così come in un liquido la pressione varia con la profondità, così ci si aspetta che succeda per un granulare. In una colonna di liquido di densità ρ la pressione cresce con la profondità h seguendo la legge di Stevino $p = \rho gh$ (g è l'accelerazione di gravità). In un granulare a basse profondità si osserva una legge analoga, ma quando la profondità supera una lunghez-



Figura 2: Silos crollati per un'imprevisto sbilanciamento della pressione interna sulle pareti rispetto al fondo. I crolli sono in parte dovuti alla legge di Janssen (spiegata nel testo) che complica la progettazione, sia alle grandi fluttuazioni interne delle forze tra i grani che implicano deviazioni imprevedibili da questa stessa legge.

za critica dello stesso ordine del diametro della sezione del cilindro, la pressione satura a un valore costante. Una buona approssimazione del comportamento osservato è data dalla formula

$$p = p_s [1 - \exp(-h/h^*)]$$

dove p_s è la pressione di saturazione e h^* l'altezza critica che separa il regime di crescita lineare della pressione, a piccole profondità $h \ll h^*$, e il regime a pressione costante per $h \gg h^*$. Un argomento semplice che spiega questa legge e ne predice anche le (a volte catastrofiche) conseguenze è il seguente: si aggiunge all'usuale bilancio di forze che determina la statica di una fetta orizzontale di materiale, oltre alla forza di gravità e alla differenza di pressione tra la superficie superiore e quella inferiore della fetta, anche le forze di attrito statico esercitate dalla parete del contenitore, che si assumono proporzionali alla pressione stessa. Questo argomento, appunto, individua nelle pareti del contenitore l'origine della forza che sostiene il peso del materiale oltre l'altezza critica. Una sottovalutazione di questa legge e del ruolo delle pareti comporta un errato dimensionamento dei silos per lo stoccaggio di granulari quali grano e cemento, e la loro conseguente - spesso improvvisa - rottura.

Granulari dinamici. L'applicazione di perturbazioni ripetute nel tempo, esempio tipico una vibrazione con caratteristiche stazionarie, può indurre ulteriori anomalie nel comportamento dei materiali granulari, dando luogo a sta-

ti con proprietà ancora differenti dai granulari statici. Una vibrazione continua del contenitore del materiale granulare tipicamente induce uno stato parzialmente o completamente fluido che presenta una notevole ricchezza e complessità di fenomeni. Un primo parametro utilizzato per caratterizzare l'intensità della vibrazione è l'accelerazione massima della vibrazione normalizzata con l'accelerazione di gravità. Ad esempio se la vibrazione è sinusoidale con legge per la quota del contenitore $z(t) = A \sin(\omega t)$, l'accelerazione massima è $\ddot{z}_{max} = \omega^2 A$ e il parametro adimensionale della vibrazione è $\Gamma = \ddot{z}_{max}/g$. Nelle situazioni in cui $\Gamma \ll 1$ si hanno fenomeni molto lenti di deformazione e trasformazioni interne al granulare, mentre quando $\Gamma \gg 1$ si ha una dinamica rapida. Per **vibro-fluidizzazione** si intendono, in genere, entrambi i regimi, ma la differenza tra di essi è paragonabile a quella tra un liquido sopra e sotto la temperatura di fusione (quando lo si osserva su tempi più brevi del tempo di congelamento), con tempi di rilassamento che possono essere notevolmente differenti, anche di diversi ordini di grandezza.

Fenomeni collettivi. La vibro-fluidizzazione di un materiale granulare può indurre nel materiale fenomeni di ordinamento di molti generi differenti. Onde stazionarie possono formarsi sulla superficie del granulare o coinvolgere un intero strato di materiale. In certi regimi si può sviluppare il cosiddetto **effetto Leidenfrost**, effetto inizialmente osservato per una goccia di liquido ordinario su una superficie molto calda, tale da sviluppare tra la superficie e la goccia un cuscino di vapore del liquido stesso, che può avere una vita particolarmente lunga. Nel caso di un granulare questo effetto si realizza con la formazione di una regione del granulare più densa (simile alla goccia) sovrastante una regione in fase gassosa (simile al vapore) a sua volta a contatto diretto con la superficie vibrante (simile alla superficie calda).

In entrambe i regimi di vibrazione $\Gamma \ll 1$ e $\Gamma \gg 1$ (fluido lento e fluido veloce) si possono osservare movimenti convettivi che coinvolgono gran parte del granulare, trascinandolo periodicamente in percorsi circolari all'interno del contenitore. Questi movimenti, che sono piuttosto comuni, possono avvenire in direzioni diverse a seconda delle proprietà geometriche del

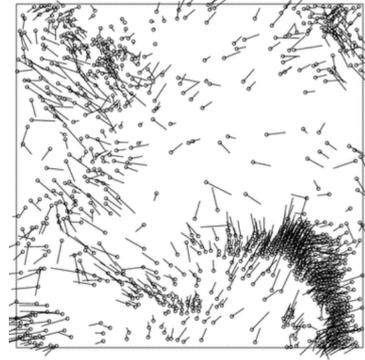


Figura 3: Uno "sciame" granulare osservato in una simulazione di dischi duri anelastici, preparati inizialmente in una configurazione con posizioni omogeneamente casuali e velocità estratte da una distribuzione di Maxwell. Durante l'evoluzione l'omogeneità spaziale si perde, per essere sostituita da una forte polarizzazione locale della velocità a cui segue una evidente coagulazione spaziale delle posizioni.

contenitore e dei singoli grani, e sono spesso difficili da prevedere. Nei regimi lenti questi moti convettivi possono portare alla segregazione spontanea di una miscela, il caso più eclatante e famoso è quello del cosiddetto effetto di noce brasiliana. Nei regimi veloci la convezione acquista le sembianze della termoconvezione nota nei fluidi, il cui esempio tipico è la convezione di Rayleigh-Bénard in presenza di un gradiente termico (fluido riscaldato da sotto, come nel caso di una pentola di acqua sul fuoco). L'aspetto teorico interessante, nel caso del granulare, è che questo tipo di convezione si sviluppa in assenza di un gradiente termico imposto dall'esterno: è sufficiente un solo bagno termico (cioè una piastra vibrante a contatto con la superficie inferiore del granulare), sarà la dissipazione interna dovuta agli urti anelastici tra grani a produrre spontaneamente un gradiente termico che, oltre ad una certa soglia critica, induce la rottura della simmetria per traslazioni (nella direzione parallela alla piastra) e la formazione di celle convettive, con un meccanismo la cui compressione teorica è del tutto analogo a quello della termoconvezione di Rayleigh-Bénard.

Un'altra categoria di fenomeni collettivi si osserva principalmente nelle simulazioni numeriche di modelli di gas granulari, nel cosiddetto regime di raffreddamento: si immagina, cioè, di sottoporre il granulare a vibro-fluidizzazione

e poi spegnere improvvisamente il sistema vibrante, osservando ad altissima risoluzione temporale la dinamica di spegnimento. Durante il raffreddamento, un gas granulare evolve attraverso una dinamica altamente correlata, con veri e propri sciame di grani che si muovono coerentemente. Si intuisce che fenomeni di questo tipo, come anche i fenomeni termoconvettivi descritti prima, sono particolarmente adatti ad un approccio di Meccanica statistica, che andiamo ora a descrivere.

La Meccanica statistica dei materiali granulari

Le osservazioni discusse qui sopra sottolineano, oltre alle differenze, anche le forti analogie con i materiali molecolari, suggerendo la necessità di una nuova Meccanica statistica che descriva il comportamento dei materiali granulari. In questa Meccanica statistica granulare, però, le unità elementari sono i grani, mentre è ragionevole trascurare tutti i gradi di libertà molecolari interni al singolo grano (così come quelli dell'aria o dei fluidi circostanti i grani). E per questo motivo si deve rinunciare alla conservazione dell'energia e alla sua fondamentale conseguenza, la distribuzione di Gibbs-Boltzmann $\sim e^{-H/k_B T}$. In effetti per un materiale granulare non esiste un Hamiltoniana H ed è molto sfuggente il concetto stesso di temperatura T . Di fronte al cedimento delle fondamenta della Meccanica statistica, la nuova teoria ha seguito diverse strade. Ne descriviamo brevemente due.

La Meccanica statistica di Edwards. Questo approccio è stato proposto da Sir Sam Edwards negli anni '80 del ventesimo secolo per descrivere sistemi granulari compatti e perturbati molto debolmente. Un esperimento tipico che può venir descritto da questa teoria è il cosiddetto esperimento di tapping in cui il materiale viene perturbato periodicamente e tra una perturbazione e l'altra passa abbastanza tempo da far raggiungere al materiale una nuova configurazione a riposo. Il materiale quindi esplora una sequenza di configurazioni di equilibrio meccanico. L'osservazione empirica (in laboratorio o nelle simulazioni) dimostra che il volume occupato dal granulare diminuisce sempre più lentamente: in

effetti il granulare ottimizza lo spazio occupato, ma questa ottimizzazione diventa via via più difficile. L'idea di Edwards è di considerare un nuovo *ensemble* statistico, ovvero la collezione di tutti gli stati di equilibrio meccanico ad un dato volume occupato. Questo *ensemble* sarebbe l'analogo del microcanonico nella Meccanica statistica usuale, in cui quindi l'energia viene sostituita dal volume occupato. A partire da questo *ensemble* è possibile costruire un *ensemble* canonico coniugato e quindi una temperatura (la compattività) associata alle fluttuazioni di volume. L'idea di Edwards è una delle poche generalizzazioni esistenti della teoria di Boltzmann-Gibbs ai sistemi fuori dall'equilibrio, e si basa su un'ipotesi ergodica molto coraggiosa, ovvero l'idea che in un esperimento di tapping il sistema possa esplorare con uguale probabilità tutti gli stati con lo stesso volume. Questa idea è ancora oggi molto dibattuta, esistono numerosi esempi a favore e contro le ipotesi di Edwards [4]. La teoria di Edwards ha avuto fortuna anche per la forte connessione tra il problema della compattazione granulare e numerosi problemi di Fisica dei sistemi disordinati, vetrosi e soffici. Lo stato bloccato (*jammed*) di un materiale granulare mostra forti analogie non solo con lo stato solido della materia molecolare, ma anche con gli stati bloccati osservati in certe sospensioni colloidali (ad esempio dopo una centrifuga), emulsioni o schiume compresse, vetri strutturali e vetri di spin al di sotto della temperatura critica per la transizione vetrosa, e materiali biologici come cellule, DNA e *packing* di proteine. In tutti questi sistemi ricorre l'ingrediente della ottimizzazione ostacolata da barriere energetiche molto alte che comportano tempi di rilassamento estremamente lunghi.

La Meccanica statistica dei gas e liquidi granulari. Come abbiamo visto discutendo dei fenomeni convettivi, i materiali granulari sottoposti a intensa vibro-fluidizzazione possono somigliare molto a fluidi in rapida evoluzione, particolarmente quando $\Gamma \gg 1$. Per questi sistemi è più naturale un approccio teorico slegato dalla Fisica dei fenomeni lenti e vetrosi, ispirato invece alla usuale Meccanica dei fluidi. Dopo una serie di teorie idrodinamiche per fluidi granulari basate su principi macroscopici e di simmetria, dalla fine degli anni '90 sono state proposte vere e proprie teorie cinetiche granulari, ovvero dedu-

zioni della fluidodinamica (compresi i cosiddetti coefficienti del trasporto) a partire da modelli di gas con interazioni inizialmente trascurabili e via via più importanti [5].

Il modello principe di gas granulare è il gas di sfere dure anelastiche. Le sfere si muovono liberamente fino a toccarsi. Quando due sfere urtano, un'interazione istantanea trasforma i vettori velocità dei centri di massa delle due sfere da $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ a $\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2$ con una legge che conserva il momento e riduce l'energia cinetica associata al moto relativo:

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 - \frac{1-\alpha}{2}[(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \hat{n}]\hat{n} \quad (1a)$$

$$\mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_2 + \frac{1-\alpha}{2}[(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \hat{n}]\hat{n}. \quad (1b)$$

In questa regola di urto \hat{n} è la direzione che unisce i centri delle due sfere, mentre il parametro fondamentale è $\alpha \in (0, 1]$ che determina la frazione di energia cinetica che rimane nel sistema. Se $\alpha = 1$ la collisione è elastica, altrimenti si ha dissipazione. Modelli più realistici possono includere le rotazioni e lo scambio di momento angolare (con eventuale dissipazione di energia rotazionale) dovuto ad asperità superficiali, o l'elasticità e quindi la deformazione delle sfere, incorporando quindi un tempo finito - non istantaneo - per l'interazione.

Il primo passo di una teoria cinetica granulare è la scrittura di un'equazione di Boltzmann che descrive l'evoluzione nel tempo t della distribuzione di probabilità nello spazio delle fasi di singola particella $P(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. Questa equazione la si può derivare da equazioni di pseudo-Liouville (cioè equazioni per l'evoluzione dell'intero sistema, nello spazio delle posizioni e velocità per N particelle, identiche a quelle originali di Liouville per la Meccanica delle molecole, ma con l'aggiunta della dissipazione). Si possono effettuare operazioni formalmente simili al limite di Grad-Boltzmann per i sistemi elastici, oppure lavorare euristicamente per analogia con l'equazione di Boltzmann originale [6, 5]. La cinematica dell'urto viene sostituita con la regola di interazione anelastica in Eq. (1). Il risultato è un'equazione

di questo tipo

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} P + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (\mathbf{F}P) = Q(P), \quad (2a)$$

$$Q(P) = \int_{\mathcal{R}^3} d\mathbf{v}^* \int_{S^2} d\hat{n} |\mathbf{v} - \mathbf{v}^*| \left(\frac{1}{\alpha^2} P' P^{*'} - P P^* \right) \quad (2b)$$

dove abbiamo introdotto molte quantità importanti: \mathbf{F} è una forza esterna, non necessaria ma per i granulari essenziale se si vuole raggiungere uno stato stazionario non banale, Q il cosiddetto operatore di collisione, e infine le probabilità P^* , P' e $P^{*'}$ che sono la $P(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ calcolata rispettivamente in $\mathbf{v} = \mathbf{v}^*$, $\mathbf{v} = \mathbf{v}'$ e $\mathbf{v} = \mathbf{v}^{*'}$ dove \mathbf{v}' , $\mathbf{v}^{*'}$ sono le **velocità precollisionali** cioè quelle che inserite nella equazione (1) al posto di $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ restituiscono $\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}$ e $\mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}^*$. L'equazione di Boltzmann granulare ha una fondamentale differenza rispetto al caso elastico: non esiste una soluzione stazionaria che non sia quella banale in cui tutte le velocità sono nulle, proprio come un esperimento senza vibrazioni esterne evolve fino all'esaurimento di tutta l'energia cinetica (convertita in calore e sparita dalla nostra descrizione). Per tenere vivo un granulare bisogna fornire continuamente energia dall'esterno e questo si riflette, nei modelli, nell'aggiunta di termini forzanti \mathbf{F} nell'equazione di Boltzmann, eventualmente stocastici. Ad esempio, modelli non troppo idealizzati includono dei termini di diffusione nello spazio delle velocità, simili a forzanti di Langevin che possono riprodurre anche risultati sperimentali con un buon grado di approssimazione [7, 8]. L'equazione di Boltzmann granulare con termini forzanti può prevedere soluzioni stazionarie. Queste soluzioni, anche nel caso spazialmente omogeneo, non sono delle distribuzioni di Gauss e per esse non vale l'usuale teorema H. Nell'ultimo decennio è stato proposto, e dimostrato entro certe condizioni, un teorema H granulare, con minor potere predittivo [9, 10].

Procedure di proiezione più o meno standard (come ad esempio la cosiddetta espansione di Chapman-Enskog) per derivare la fluidodinamica usuale sono state applicate all'equazione di Boltzmann granulare per derivare una fluidodinamica granulare, con equazioni tipo Navier-Stokes per i campi densità, velocità e temperatura granulare. Quest'ultimo campo merita una breve discussione. Si tratta di una temperatura ci-

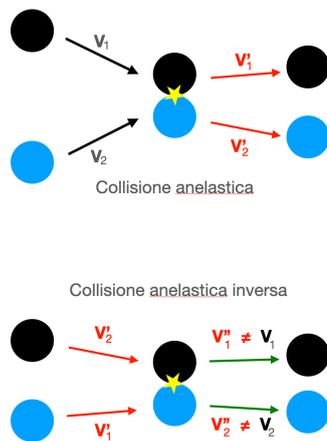


Figura 4: Esempio di una collisione anelastica che, per effetto della dissipazione, risulta in velocità uscenti leggermente più parallele di quelle entranti. In basso si vede cosa accade quando due particelle granulari si incontrano con le due velocità uscenti: il risultato sono due velocità ancora più allineate e certamente differenti da quelle iniziali. Nel caso elastico invece la seconda collisione riprodurrebbe le velocità iniziali. Per questo motivo si dice che le collisioni anelastiche sono irreversibili temporalmente.

netica, definita sulla base dell'energia cinetica media locale dei grani, e quindi non ha nulla a che vedere con la temperatura dell'ambiente e, soprattutto, non ci si aspetta che abbia proprietà termodinamiche. In molti modelli ed esperimenti si osserva la violazione dell'equipartizione dell'energia.

La fluidodinamica granulare ha conseguito molti successi. Essa è riuscita a spiegare le instabilità osservate nelle simulazioni di gas di sfere dure anelastiche, quando durante il regime di raffreddamento omogeneo il campo di velocità si increspa dando luogo a onde trasversali (*shear*) e vortici, e conseguentemente il campo di densità perde in omogeneità formando aggregati molto densi. Simili fenomeni sono osservati anche negli esperimenti. Le teorie cinetiche granulari hanno anche permesso di comprendere i fenomeni termo-convettivi dovuti alla sola anelasticità.

Un aspetto fondamentale della Meccanica statistica dei granulari è la rottura intrinseca della simmetria per inversione temporale. Per un sistema fatto di molecole questa simmetria può essere rotta solo da forze esterne, ad esempio preparando il sistema lontano dalla sua condizione di equilibrio, oppure sottoponendo il sistema ad

una forza stazionaria nel tempo. Esempio classico di questa rottura stazionaria dall'esterno in Meccanica dei fluidi, è la turbolenza: il fluido viene sottoposto a forzanti esterne (ad esempio degli sforzi di taglio ai bordi del contenitore) e si genera un flusso di energia dalle grandi alle piccole scale, flusso che certamente determina una direzione temporale privilegiata, anche se le singole molecole del fluido obbediscono ad equazioni del moto simmetriche per inversione temporale. Per i materiali granulari sono le interazioni stesse tra grani a determinare la rottura della simmetria per inversione temporale. Ogni collisione trasferisce energia dalla scala del moto del centro di massa alla scala dei costituenti elementari del singolo grano. Nella figura qui sopra si capisce come una collisione anelastica è temporalmente irreversibile.

Questa osservazione permette di costruire delle apparenti violazioni del secondo principio della termodinamica. Si può concepire infatti un modello di macchina termica granulare che trasforma calore in lavoro, seguendo il progetto del motore molecolare di Smoluchowski-Feynman: un meccanismo rotante asimmetrico viene posto al centro di un gas granulare diluito, ad una ben determinata temperatura granulare. Si può dimostrare con conti analitici di teoria cinetica, simulazioni e anche esperimenti, che il meccanismo si mette in moto in una direzione media ben definita e così facendo è in grado di sollevare un peso. Apparentemente la macchina assorbe calore da una sorgente termica, senza essere in contatto con altri bagni. Si tratta ovviamente di un'illusione, il gas granulare non è un bagno termico, la dissipazione delle collisioni è a tutti gli effetti analoga ad un contatto con un bagno a temperatura ambiente, molto minore della temperatura granulare. Nel sistema c'è una corrente di energia che scorre dallo *shaker* che agita il materiale granulare fino al calore dissipato nell'ambiente. Il fatto che in situazioni molto diluite e fortemente agitate il gas granulare può sembrare - guardando ad esempio la statistica delle velocità dei grani - all'equilibrio, aumenta ovviamente la sensazione di un paradosso [5].

Ci sembra importante un cenno ad un ulteriore aspetto concettuale della Meccanica statistica granulare, che riguarda le fluttuazioni. Sebbene

un sistema granulare sia formato da molti grani, questo molti non è lontanamente paragonabile al numero di molecole coinvolto dalla Meccanica statistica usuale, dell'ordine di grandezza del numero di Avogadro e per questo spesso sostituito da infinito nel cosiddetto limite termodinamico. In molti sistemi di laboratorio il numero di grani si aggira tra le centinaia e le migliaia. Raramente raggiunge le centinaia di migliaia. Con taglie (nel senso del numero di gradi di libertà) così piccole, i granulari si possono considerare sistemi statistici con fluttuazioni apprezzabili. Questo ha motivato la ricerca teorica verso un'ulteriore sfida: aggiungere alle descrizioni tipo Teoria cinetica e Fluidodinamica anche dei termini stocastici appropriati (nei campi e nelle correnti associate), per poter descrivere le proprietà di queste fluttuazioni. La sfida è particolarmente stimolante in quanto non ci si aspetta la validità delle relazioni che legano le fluttuazioni e le forze deterministiche all'equilibrio, relazioni scoperte da Einstein e da altri grandi scienziati della prima metà del ventesimo secolo, quali ad esempio Onsager e Kubo. La Teoria delle fluttuazioni idrodinamiche di Landau, per esempio, è in grado di rispondere a questa domanda per sistemi molecolari, ma non può essere direttamente adattata all'Idrodinamica granulare, se non a prezzo di approssimazioni che si è visto essere valide solo nel limite diluito. Altre approssimazioni ed altre teorie sono in corso di sviluppo negli ultimissimi anni.

Altri materiali costituiti da particelle macroscopiche

Lo studio dei materiali granulari ha fatto crescere l'interesse dei fisici teorici per i fondamenti della Meccanica statistica e per i molti strumenti e approcci che precedono la teoria degli *ensembles* di Gibbs valida all'equilibrio. Ovviamente questi approcci non erano mai stati dimenticati, essendo cruciali anche per la comprensione di alcuni fenomeni di forte non-equilibrio in fluidi molecolari, ad esempio per lo studio della turbolenza e della transizione vetrosa.

Ancora più forte è stato l'impulso dato dalla Fisica granulare a considerare nuovi sistemi

da porre sotto la lente della Meccanica statistica, senza più la necessità di considerare unità microscopiche e interazioni conservative. L'esempio più evidente di questa nuova direzione è lo studio della cosiddetta *materia attiva*. Anche se alcuni modelli seminali sono stati introdotti già negli anni '90 del ventesimo secolo, quando la Fisica statistica granulare era agli inizi, è opinione condivisa che la *materia attiva* sia storicamente un'erede della Fisica statistica granulare. Ne aumenta infatti la complessità e la ricchezza, oltre ovviamente a coinvolgere un numero molto maggiore di classi di sistemi a cui applicare la teoria.

La **materia attiva** comprende tutti quei sistemi composti da molte unità elementari che sono dotate di auto-propulsione [11]. Gli esempi più frequenti sono di natura biologica, in particolare un'ampia classe di materiali attivi sono insiemi di micro-nuotatori cioè di esseri viventi alla scala microscopica (dimensioni intorno al micron, come colonie di organismi unicellulari, batteri, spermatozoi etc.) che convertono energia chimica - ad esempio riserve di ATP - in movimento attraverso il fluido ospitante, principalmente tramite l'attuazione di flagelli o pseudopodi. Si trovano esempi di *materia attiva* biologica anche a scale più piccole (all'interno della cellula si possono trovare reti di filamenti attivi, ad esempio formati da actina, che tra le varie funzioni conferisce motilità alla cellula), e ovviamente a scale più grandi: colonie di insetti, banchi di pesci, stormi di uccelli e folle di uomini [12]. Esistono poi molti sistemi attivi non biologici, quali ad esempio i colloidali attivi, che sviluppano un'auto-propulsione dovuta a reazioni chimiche con il fluido circostante, o insiemi di (nano, micro e macro) robot, o persino gli stessi granulari, in certe configurazioni, sono a pieno titolo considerati sistemi attivi.

Chiaramente ognuno di questi esempi ha proprietà peculiari che rendono a volte profondamente diversi i fenomeni osservati. I biologi difficilmente considerano i sistemi elencati qui sopra come parte di un'unica classe. L'idea di creare una categoria così ampia è dovuta al potere di astrazione della Fisica teorica, che certamente si basa su una forte semplificazione delle caratteristiche dei sistemi, allo scopo di ridurre la complessità del reale in modelli maneggevoli per i



Figura 5: Alcuni esempi di materia attiva tratti dal mondo dei micro-nuotatori (come spermatozoi e batteri), dal mondo animale e dal mondo sociale.

calcoli e la comprensione qualitativa.

In questo articolo, ovviamente, non abbiamo l'obiettivo di raccontare la materia attiva con lo stesso dettaglio di quella granulare. Ma ci sembra interessante sottolineare alcuni punti in comune. Il primo elemento di continuità tra Meccanica statistica attiva e Meccanica statistica granulare è la rinuncia alla conservazione dell'energia, in questo caso ancora più radicale: una particella granulare libera (senza interazioni) infatti segue la Fisica delle molecole (cioè conserva l'energia o a limite può risentire di forze potenziali esterne, come la gravità); una particella attiva libera invece converte costantemente energia chimica in energia Meccanica, eventualmente dissipata dal fluido circostante, quindi ad esempio se una perturbazione la arresta temporaneamente, al termine della perturbazione la particella accelera e riprende il suo moto alla sua velocità caratteristica (batteri e spermatozoi possono correre decine o anche centinaia di micron al secondo). Questo fatto implica ovviamente che la materia attiva è intrinsecamente fuori dall'equilibrio, proprio come la materia granulare. Per alcuni materiali attivi, inoltre, si osserva un tipo di interazione che ricorda il meccanismo di allineamento della collisione anelastica tra le particelle granulari, anche se - nel caso attivo - può avvenire più morbidamente (ad esempio in maniera non istantanea, è raro infatti avere urti duri tra particelle attive) o addirittura a distanza, come capita per molti animali che interagiscono a vista. Le instabilità osservate nei fluidi granulari, dovute alla dissipazione negli urti, si osservano - in forme qualitativamente simili ma anche con molte differenze quantitative - anche nella materia attiva: in diversi modelli attivi si osserva la cosiddetta *motility induced phase separation* (separazione di fase indotta dalla motilità) che consiste nell'apparire di una coesistenza tra fase diluita e fase

densa all'aumentare del parametro di attività (la velocità o il tempo di persistenza dell'auto-propulsione), instabilità che appare analoga - ed è guidata da meccanismi simili - al cosiddetto *clustering* (aggregazione) osservato nei gas granulari; nei modelli attivi con interazioni di allineamento, è possibile osservare l'emergere di una fase fortemente polarizzata, in cui cioè tutto il sistema si muove coerentemente in una direzione, fase analoga all'instabilità di *shear* dei gas granulari in raffreddamento. Esiste poi una serie molto interessante di esperimenti su materiali granulari con particelle allungate o sbilanciate, sottoposti a vibrazione, tali per cui la singola particella ha una propria auto-propulsione, cioè converte l'energia della vibrazione esterna in moto proprio. Anche in questi sistemi è possibile riconoscere i fenomeni aggregativi e di polarizzazione menzionati poco fa. Un'ultimo notevole punto in comune tra sistemi attivi e granulari riguarda il piccolo numero di elementi in un insieme. Anche per un materiale attivo i numeri si aggirano sulle centinaia e migliaia di unità, e quindi le fluttuazioni sono rilevanti anche per la Meccanica statistica attiva. Le differenze tra materiali granulari e materia attiva riguardano le simmetrie in gioco, tipicamente le particelle auto-propulse hanno un asse privilegiato e possono essere polari (mentre i granulari sono spesso sferici), come anticipato le interazioni tra particelle attive sono tipicamente a distanza o mediate dal fluido, in alcuni casi possono addirittura essere topologiche (vedi il caso degli stormi di uccelli, in cui la distanza conta molto poco).

Molti degli approcci teorici basati su equazioni idrodinamiche per i campi rilevanti (i cosiddetti campi lenti, che nel caso dei sistemi attivi includono - tipicamente - anche il campo di polarizzazione), del tutto analoghi alle idrodinami-



Figura 6: Resti fossili di un banco di pesci della specie (estinta) *Erismatopterus levatus*, il cui comportamento collettivo è stato studiato - a partire proprio da questi resti - in un recente articolo pubblicato su *Proceedings of the Royal Society B* [14].

che granulari, sono stati sviluppati per i sistemi attivi [13]. La maggior varietà e complessità delle interazioni in gioco, oltre che la giovinezza della teoria, hanno privilegiato approcci fenomenologici, in cui cioè le equazioni idrodinamiche vengono scritte sulla base delle simmetrie e di argomenti di ragionevolezza, ma non sono dedotte dal modello microscopico, cioè dalle interazioni dei singoli elementi del sistema. Questo modo di scrivere le equazioni idrodinamiche ha due svantaggi fondamentali: non permette di avere (neanche a livello di stime) i valori dei coefficienti che compaiono nelle equazioni, e spesso è costretto a tener conto di molti termini non necessari. In alcuni casi, poi, queste equazioni vengono scritte ispirandosi a modelli di equilibrio, rischiando quindi di compiere degli errori concettuali. Un modello molto fortunato, e certamente fondamentale nella storia della Meccanica statistica attiva, è l'idrodinamica di Toner e Tu per la descrizione dei fenomeni di *flocking*. Questo modello è sostanzialmente una variazione del modello "XY" nella Meccanica statistica dei sistemi di spin. È chiaro che assimilare delle velocità, ad esempio di uccelli, a spin è un'astrazione estrema, ad esempio l'inerzia (importante al di fuori della classe dei micro-nuotatori) non viene considerata. In conclusione la sfida centrale, in questo momento, posta dalla Meccanica statistica attiva riguarda proprio la derivazione rigorosa delle teorie idrodinamiche, terreno sul quale i materiali granulari possono dare numerosi spunti e rappresentare una guida importante.



- [1] R. Munroe: *What Makes Sand Soft?*, The New York Times, p.4 10 Nov. (2020). <https://www.nytimes.com/2020/11/09/science/what-makes-sand-soft.html>
- [2] H. M. Jaeger, S. R. Nagel, R. P. Behringer: *Granular solids, liquids, and gases*, *Reviews of Modern Physics*, 68 (1996) 1259.
- [3] B. Andreotti, Y. Forterre, O. Pouliquen: *Granular media: between fluid and solid.*, Cambridge University Press, Cambridge (2013).
- [4] A. Baule, F. Morone, H. J. Herrmann, H. A. Makse: *Edwards statistical mechanics for jammed granular matter*, *Reviews of Modern Physics*, 90 (2018) 015006.
- [5] A. Puglisi: *Transport and fluctuations in granular fluids: From Boltzmann equation to hydrodynamics, diffusion and motor effects*, Springer, Berlino (2014).
- [6] C. Villani: *Mathematics of granular materials*, *Journal of Statistical Physics*, 124 (2006) 781.
- [7] A. Puglisi, V. Loreto, U. Marini Bettolo Marconi, A. Petri, A. Vulpiani: *Clustering and non-gaussian behavior in granular matter*, *Physical Review Letters*, 81 (1998) 3848.
- [8] A. Puglisi, A. Gnoli, G. Gradenigo, A. Sarracino and D. Villamaina: *Structure factors in granular experiments with homogeneous fluidization*, *Journal of Chemical Physics* (136) 2012. 014704
- [9] U. Marini Bettolo Marconi, A. Puglisi and A. Vulpiani: *About an H-theorem for systems with non-conservative interactions*, *J. Stat. Mech*, 8 (2013) P08003.
- [10] C. A. Plata, A. Prados: *Global stability and H theorem in lattice models with nonconservative interactions*, *Physical Review E*, 95 (2017) 052121.
- [11] C. Bechinger, R. Di Leonardo, H. Löwen, C. Reichhardt, G. Volpe, G. Volpe: *Active particles in complex and crowded environments*, *Reviews of Modern Physics*, 88 (2016) 045006.
- [12] A. Cavagna, I. Giardina, T. Grigera: *The physics of flocking: Correlation as a compass from experiments to theory*, *Physics Reports*, 728 (2018) 1.
- [13] M. C. Marchetti, et al.: *Hydrodynamics of soft active matter*, *Reviews of Modern Physics*, 85 (2013) 1143.
- [14] N. Mizumoto, S. Miyata, S. C. Pratt: *Inferring collective behaviour from a fossilized fish shoal*, *Proceedings of the Royal Society B*, 286 (2019) 20190891.



Andrea Puglisi: è dirigente di ricerca presso l'Istituto dei Sistemi Complessi del Consiglio Nazionale delle Ricerche, a Roma. Si occupa di Meccanica statistica di non-equilibrio, materiali granulari e materia attiva, con qualche appassionante deviazione verso la dinamica dei linguaggi.

