

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Il processo di polimerizzazione induce la diffusione
non-gaussiana del centro di massa

Relatore

Prof. Fulvio Baldovin

Laureando

Christian Grilletta

Anno Accademico 2019/2020

Abstract

Recenti risultati sperimentali mostrano che alcune bio-molecole sono caratterizzate da un moto browniano non-gaussiano. Anche se la teoria dei processi stocastici offre la possibilità di descrivere questo tipo di moto, le cause della sua origine microscopica sono tuttora sconosciute. Questa tesi vuole sfruttare l'idea che il processo di polimerizzazione, ossia la continua aggregazione e disgregazione di monomeri ad un polimero, offra una base naturale per la realizzazione di un moto browniano non-gaussiano nel caso si stia monitorando l'evoluzione spaziale del centro di massa del polimero. Si vuole in particolare studiare il processo di polimerizzazione attraverso un semplice "birth-death process", determinando la soluzione stazionaria per la probabilità. Inoltre, si vuole cercare di capire in quali condizioni questo processo di polimerizzazione induca forti caratteristiche di non-gaussianità studiando l'indice di curtosi del moto del centro di massa. La tesi si concentrerà prevalentemente sull'utilizzo di tecniche matematiche analitiche.

Indice

Introduzione	i
1 I polimeri	1
1.1 La catena gaussiana	1
1.2 Moto browniano	2
1.3 Equazione di Langevin	3
1.4 Modello di Rouse e dinamica di un polimero	5
2 Processo di polimerizzazione	7
2.1 Processi di Markov birth-death e master equation	7
2.2 Processo di polimerizzazione	8
2.3 Funzione generatrice	11
2.4 Diffusione non-gaussiana	12
Conclusioni	15

Introduzione

I polimeri sono macromolecole costituite da semplici subunità, dette monomeri, legate tra loro da legami covalenti. La dinamica di un polimero immerso in un bagno termico può essere descritta attraverso il centro di massa, che descrive la posizione della macromolecola e a causa delle collisioni con il solvente segue un moto irregolare, secondo un modello che prende il nome di moto browniano. Tale modello prevede che la particella diffonda nel fluido e che la sua posizione segua una distribuzione gaussiana, la cui varianza è lineare nel tempo. Tuttavia recenti risultati sperimentali mostrano che esistono condizioni in cui i polimeri sono caratterizzati da un moto browniano non-gaussiano, fenomeno che prende il nome di diffusione anomala o diffusione non-gaussiana e, nonostante la teoria dei processi stocastici offra la possibilità di descrivere questo tipo di moto, le cause della sua origine microscopica sono tuttora sconosciute. Partendo dal fatto che in certe condizioni il centro di massa del polimero diffonde in un fluido con coefficiente di diffusione inversamente proporzionale alla taglia del polimero, ovvero al numero di monomeri che lo compongono, si vuole sfruttare l'idea che il processo di polimerizzazione, ossia la continua aggregazione e disgregazione di monomeri ad un polimero, offra una base naturale per la realizzazione di un moto browniano non-gaussiano, nel caso si stia monitorando l'evoluzione spaziale del centro di massa del polimero. Dopo una descrizione generale dei polimeri e una breve introduzione delle proprietà di alcuni processi stocastici, si vuole in particolare studiare il processo di polimerizzazione attraverso un semplice processo di Markov birth-death, determinando la soluzione stazionaria della master equation. Inoltre si vuole capire in quali condizioni il processo di polimerizzazione induca forti caratteristiche di non-gaussianità studiando l'indice di asimmetria di curtosi per la distribuzione dei vettori posizione del centro di massa.

La tesi si concentrerà prevalentemente sull'utilizzo di tecniche matematiche analitiche e si cercherà di collegare i risultati ottenuti alle attuali evidenze sperimentali.

Capitolo 1

I polimeri

1.1 La catena gaussiana

I polimeri sono macromolecole costituite da semplici subunità dette monomeri, il cui numero può variare da alcune decine ad alcune centinaia di migliaia, legate tra loro da legami covalenti. Nel nostro studio ci limiteremo a trattare omopolimeri lineari, ovvero molecole in cui identici monomeri sono collegati al più a due subunità, formando una catena aperta.

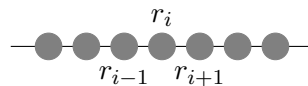


Figura 1.1: Catena polimerica lineare

La struttura di un polimero può essere descritta introducendo i vettori posizione di ciascun monomero costituente lo scheletro della catena. Supponiamo di avere ad esempio N monomeri, allora avremo N vettori posizione che indichiamo con

$$\vec{R}_0, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N-1}$$

e avremo $N - 1$ vettori di legame

$$\vec{r}_1 = \vec{R}_1 - \vec{R}_0, \quad \vec{r}_2 = \vec{R}_2 - \vec{R}_1, \quad \dots \quad \vec{r}_{N-1} = \vec{R}_{N-1} - \vec{R}_{N-2} \quad (1.1)$$

È spesso utile caratterizzare un polimero introducendo i vettori testa-coda definiti come

$$\vec{R} = \vec{R}_{N-1} - \vec{R}_0 = \sum_{i=1}^{N-1} \vec{r}_i \quad (1.2)$$

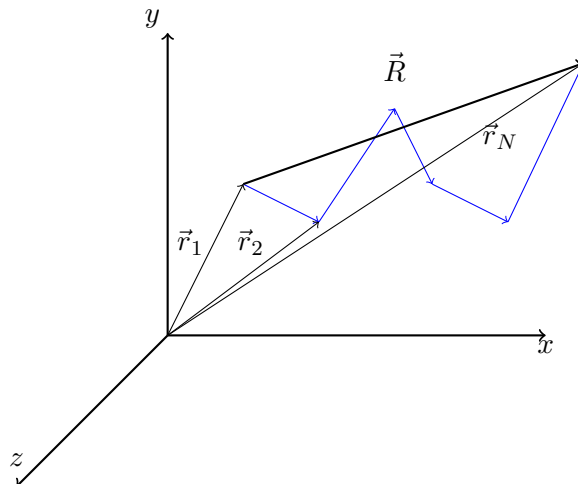


Figura 1.2: Rappresentazione testa-coda di una catena composta da cinque monomeri.

Il modello più semplice per descrivere un polimero è la cosiddetta catena gaussiana [1] in cui i vettori posizione testa-coda seguono una distribuzione normale. Consideriamo ad esempio un polimero generico immerso in un bagno termico alla temperatura T e indichiamo con $\Phi(\vec{r}_i)$ il potenziale a cui è soggetto. Dalla meccanica statistica di equilibrio [2] [3] sappiamo che i singoli vettori di legame, che abbiamo chiamato \vec{r}_i , seguono la distribuzione data da

$$\psi(\vec{r}_i) = C \exp\{-\beta\Phi(\vec{r}_i)\}, \quad (1.3)$$

dove $\beta = 1/k_B T$ e C è un'opportuna costante di normalizzazione.

Ovviamente la distribuzione dipenderà dalla forma del potenziale. Nel caso di una catena polimerica lineare in cui i monomeri sono legati tra loro da legami covalenti, possiamo considerare il potenziale di interazione armonico del tipo

$$\Phi(\vec{r}_i) = \frac{k}{2} r_i^2, \quad (1.4)$$

dove k è la costante elastica e definiamo la posizione quadratica media

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{\beta k} = b^2. \quad (1.5)$$

In questo modo la (1.3) diventa

$$\psi(|\vec{r}_i|) = \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{r_i^2}{b^2}\right). \quad (1.6)$$

Perciò, la distribuzione dei vettori testa coda è una distribuzione gaussiana [1] nella forma

$$G_N(\vec{R}) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \delta(\vec{R} - \sum_i \vec{r}_i) \prod_j \psi(\vec{r}_j) = \quad (1.7)$$

$$= \left(\frac{3}{2\pi N b^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{3}{2N b^2} R^2\right\}. \quad (1.8)$$

1.2 Moto browniano

Prima di entrare nel dettaglio della dinamica di un polimero, analizziamo il moto di una generica molecola sospesa in un fluido. Si osserva che il moto della molecola segue un moto irregolare nel quale il vettore posizione segue una distribuzione gaussiana. La spiegazione di tale fenomeno risiede nel fatto che la particella è soggetta alle continue collisioni con le molecole del fluido, perciò la dinamica della molecola non può essere descritta deterministicamente, in quanto le equazioni del moto non possono essere esplicitamente risolte a causa del grande numero di particelle interagenti coinvolte, ma deve invece essere trattata statisticamente, come proposto da Einstein nel 1905, elaborando la teoria del moto browniano [4] [5]. Tale teoria prevede che i vettori posizione della molecola seguano una distribuzione gaussiana la cui varianza sia lineare nel tempo.

Osserviamo ad esempio un ensemble di molecole e indichiamo con x la posizione lungo l'asse delle ascisse di una generica molecola al tempo t . All'istante $t + \tau$, la generica molecola avrà subito uno spostamento pari a Δ . Definiamo dunque il numero di particelle che hanno subito uno spostamento compreso tra Δ e $\Delta + d\Delta$

$$dN = N\Phi(\Delta)d\Delta \quad (1.9)$$

dove la quantità $\Phi(\Delta)d\Delta$ rappresenta la frazione di particelle che hanno sperimentato tale spostamento e imponendo la condizione di normalizzazione

$$\int_{\mathbb{R}} \Phi(\Delta)d\Delta = 1 \quad (1.10)$$

vediamo che Δ è una variabile aleatoria a cui è associata la densità di probabilità $\Phi(\Delta)$. Per semplicità, consideriamo un fluido omogeneo ed isotropo, in modo tale da poter assumere che la metà degli

spostamenti lungo x siano positivi e l'altra metà negativi, ovvero che i due versi siano equiprobabili. In questo modo la densità di probabilità deve soddisfare la proprietà di essere una funzione pari. Definiamo ora $f(x, t + \tau)dx$ il numero di particelle per unità di volume che si trovano al tempo $t + \tau$ nell'intervallo $[x, x + dx]$, diviso il numero di particelle totale. Questa funzione è composta da due termini: il primo è costituito dal numero di particelle che al tempo t si trovavano nell'intervallo $[x + \Delta, x + dx + \Delta]$ moltiplicato per la probabilità $\Phi(-\Delta)d\Delta$, ovvero il numero di particelle che hanno subito uno spostamento negativo; analogamente il secondo termine è legato al numero di particelle che al tempo t si trovavano nell'intervallo $[x - \Delta, x + dx - \Delta]$ moltiplicate per la densità di probabilità $\Phi(\Delta)d\Delta$, ovvero il numero di particelle che hanno subito uno spostamento positivo; entrambi i termini sono divisi per il numero totale di particelle

$$f(x, t + \tau)dx = dx \left(\int_{\mathbb{R}^+} f(x + \Delta, t)\Phi(-\Delta)d\Delta + \int_{\mathbb{R}^+} f(x - \Delta, t)\Phi(\Delta)d\Delta \right). \quad (1.11)$$

Integrando su tutti i valori positivi di Δ ed espandendo la funzione f prima intorno a τ , assumendo l'ipotesi per cui quest'ultimo sia molto più piccolo del tempo di osservazione, e poi intorno a Δ , quindi per spostamenti infinitesimi, con alcuni semplici passaggi algebrici otteniamo l'equazione alle derivate parziali

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} \quad (1.12)$$

dove abbiamo definito la quantità

$$D \equiv \frac{1}{\tau} \int_{\mathbb{R}} \frac{\Delta^2}{2} \Phi(\Delta)d\Delta \quad (1.13)$$

che chiamiamo coefficiente di diffusione, legato al secondo momento della distribuzione di probabilità degli spostamenti $\Phi(\Delta)$ e all'inverso dell'intervallo di tempo tra due collisioni della molecola con le particelle del fluido.

Dalla soluzione dell'equazione di diffusione (1.12) si ottiene una distribuzione gaussiana del numero di particelle per unità di volume

$$f(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (1.14)$$

la cui varianza $\sigma^2(t) = 2Dt$ dipende dal tempo e dal coefficiente di diffusione.

Avendo calcolato la densità di probabilità, possiamo calcolare la posizione quadratica media per la molecola

$$\langle x^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}} x^2 f(x, t)dx = 2Dt \quad (1.15)$$

Abbiamo studiato fin qui, per semplicità, la molecola in una dimensione. Se analizziamo il moto in tre dimensioni otteniamo invece $\langle x^2 \rangle = 6Dt$.

In queste condizioni, ovvero quando la distanza quadratica media è proporzionale a t , si dice che la molecola si trova in regime diffusivo e che si muove di moto browniano.

1.3 Equazione di Langevin

Poiché la teoria di Einstein del moto browniano studia la dinamica della distribuzione della densità di probabilità associata alla posizione, tornerà anche utile introdurre un modello che descriva direttamente la traiettoria della molecola immersa nel fluido, proposto nel 1908 da Langevin [4] [6], da cui prese il nome.

In accordo con la meccanica classica, questo modello prevede che l'equazione di una particella immersa in un fluido soddisfi la seconda legge di Newton

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{f}. \quad (1.16)$$

Classicamente, da studi di idrodinamica, saremmo portati a scrivere la forza totale come la forza viscosa $\vec{f}_{visc} = -\eta\vec{v}$, che tiene conto degli effetti viscosi macroscopici del fluido e che viene trattata come un

termine deterministico. L'idea di Langevin si basa sull'aggiungere a questo termine deterministico, un secondo termine stocastico $\vec{f}_{st}(t)$, che tiene conto dell'effetto casuale indotto dalle continue collisioni con le molecole del fluido. Non è possibile infatti determinare quando e con quale molecola avverrà la collisione. Inoltre le equazioni del moto da risolvere sarebbero N , dell'ordine di grandezza della costante di Avogadro, perciò, come aveva già intuito Einstein, il problema deve essere trattato statisticamente. In questo modo si ottengono le equazioni del moto

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v} \quad (1.17)$$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\xi\vec{v} + \vec{a}_{st}(t) \quad (1.18)$$

dove abbiamo introdotto la quantità $\xi = \eta/m$ e l'accelerazione stocastica $\vec{a}_{st}(t) = \vec{f}_{st}(t)/m$. L'accelerazione totale stocastica risentita dalla particella è la somma di tutte le accelerazioni $\vec{a}_{st} = \sum_{i=1}^N \vec{f}_{i\,st}/m$, dove le forze i -esime sono indipendenti tra loro. Pertanto, per il teorema del limite centrale [7], otteniamo una distribuzione di probabilità gaussiana per l'accelerazione totale $\vec{a}_{st}(t)$. Integrando l'equazione (1.18), si ottiene l'espressione per la velocità

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 e^{-2\xi t} + \int_0^t d\tau e^{-\xi(t-\tau)} \vec{a}_{st}(\tau). \quad (1.19)$$

Poiché la forza è una variabile aleatoria, anche la velocità deve essere trattata come tale e possiamo determinare il valor medio del suo quadrato che per definizione è un numero reale

$$\langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(t) \rangle_{\vec{v}_0} = v_0^2 e^{-2\xi t} + 2 \int_0^t d\tau e^{-\xi(2t-\tau)} \langle \vec{a}_{st}(\tau) \rangle_{\vec{v}_0} + \int_0^t d\tau' \int_0^t d\tau e^{-\xi(2t-\tau-\tau')} \langle \vec{a}_{st}(\tau) \cdot \vec{a}_{st}(\tau') \rangle_{\vec{v}_0} \quad (1.20)$$

e possiamo utilizzare questo risultato per imporre le condizioni al contorno: possiamo infatti assumere che per omogeneità e isotropia del fluido la forza sia una variabile aleatoria a media nulla

$$\frac{1}{m} \langle \vec{f}_{st}(t) \rangle = 0. \quad (1.21)$$

Assumiamo inoltre che le forze risentite a due istanti diversi t e t' rappresentino due variabili non correlate, ovvero

$$\frac{1}{m^2} \langle \vec{f}_{st}(t) \cdot \vec{f}_{st}(t') \rangle = C \delta(t - t'). \quad (1.22)$$

A partire dunque da queste ipotesi, la (1.20) diventa

$$\langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(t) \rangle_{\vec{v}_0} = v_0^2 e^{-2\xi t} + \frac{C}{2\xi} (1 - e^{-2\xi t}). \quad (1.23)$$

Consideriamo ora tempi di osservazione t molto grandi rispetto al tempo di interazione tra le particelle, ipotesi assunta anche nel modello proposto da Einstein. Essendo l'energia cinetica della particella proporzionale al quadrato della velocità e, per il teorema di equipartizione dell'energia, fissata a $3k_B T$, si può calcolare il coefficiente C ottenendo così

$$\frac{1}{m^2} \langle \vec{f}_{st}(t) \cdot \vec{f}_{st}(t') \rangle = \frac{6k_B T}{m} \xi \delta(t - t') \quad (1.24)$$

che prende il nome di teorema di fluttuazione-dissipazione [8]. Integrando nuovamente l'equazione del moto si ottiene

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_0 + \vec{v}_0 \frac{1}{\xi} (1 - e^{-\xi t}) + \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' e^{-\xi(\tau-\tau')} \vec{a}_{st}(\tau'). \quad (1.25)$$

Utilizzando poi le ipotesi assunte e i risultati ottenuti, possiamo calcolare la distanza quadratica media

$$\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}_0)^2 \rangle_{\vec{r}_0} = \frac{v_0^2}{\xi^2} (1 - e^{-\xi t})^2 + \frac{3k_B T}{m\xi^2} (2\xi t - 3 + 4e^{-\xi t} - e^{-2\xi t}), \quad (1.26)$$

dove per tempi molto grandi si riduce a

$$\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}_0)^2 \rangle_{\vec{r}_0} = \frac{6k_B T}{m\xi} t. \quad (1.27)$$

Confrontando il risultato ottenuto seguendo l'ipotesi di Langevin (1.27) con il risultato ottenuto con il modello di Einstein del moto browniano (1.15) in tre dimensioni, troviamo un'espressione per il coefficiente di diffusione

$$D = \frac{k_B T}{m\xi}. \quad (1.28)$$

Poiché la forza è descritta da una variabile aleatoria a cui è associata una densità di probabilità gaussiana e il suo valore ad un istante t è indipendente da quello all'istante t' secondo la relazione (1.24), anche velocità e posizione seguiranno un andamento normale, poiché legate alla forza da una relazione di linearità.

1.4 Modello di Rouse e dinamica di un polimero

Vogliamo studiare ora la dinamica di un polimero immerso in un bagno termico alla temperatura T , seguendo il modello di Rouse [6], modello che permette di assumere la distribuzione dei vettori posizione del centro di massa gaussiana. Come abbiamo visto nei paragrafi 1.2 e 1.3, ciascun monomero risentirà di una forza totale data dalla somma di due contributi: uno dovuto alla forza di attrito e uno dovuto alle forze stocastiche. A questi contributi dovremmo aggiungere due ulteriori termini: un termine che tenga conto del fatto che ogni monomero risente di un campo di velocità indotto dal moto di tutti gli altri e un secondo termine che tenga conto del potenziale di legame. Se il polimero si muove con velocità v sufficientemente piccola, possiamo in prima approssimazione trascurare l'attrito viscoso e i campi di velocità indotti, secondo il modello che, come abbiamo già anticipato, prende il nome di modello di Rouse. Il modello gaussiano presentato al paragrafo 1.1, non descrive correttamente la struttura locale del polimero, ma su scala macroscopica ne dà una buona approssimazione e permette di trattare i monomeri come indipendenti tra loro [1]. Più precisamente, il monomero n -esimo interagisce solamente con quello precedente e con quello successivo, mediante potenziale armonico (1.4), la cui energia potenziale, ricordando che per il teorema di equipartizione dell'energia ogni grado di libertà contribuisce all'energia con un fattore pari a $k_B T/2$, è data da

$$U(\vec{R}_n) = \frac{3}{2b^2} k_B T \sum_{n=1}^N (\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1})^2. \quad (1.29)$$

Pertanto, in condizioni di equilibrio, la distribuzione dei vettori posizione sarà una distribuzione gaussiana nella forma

$$G_{eq}(\vec{R}_n) = C \exp \left\{ -\beta \frac{3k_B T}{2b^2} (\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1})^2 - \beta \frac{3k_B T}{2b^2} (\vec{R}_{n+1} - \vec{R}_n)^2 \right\}. \quad (1.30)$$

In accordo con le equazioni del moto di Langevin, con $\gamma = m\xi$, scriviamo

$$\frac{d\vec{R}_n}{dt} = -\frac{3k_B T}{\gamma b^2} (2\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1} - \vec{R}_{n+1}) + \vec{f}_n. \quad (1.31)$$

Imponiamo la condizione di non correlazione tra le forze statistiche data da

$$\langle \vec{f}_n(t) \cdot \vec{f}_m(t') \rangle = 6D \delta_{n,m} \delta(t - t'). \quad (1.32)$$

Poiché negli esperimenti si monitora l'evoluzione spaziale del centro di massa, è utile determinarne l'equazione del moto

$$\frac{d\vec{R}_{CM}}{dt} = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \vec{f}_n \quad (1.33)$$

e integrando otteniamo la legge oraria nella forma

$$\vec{R}_{CM}(t) = \vec{R}_{CM}(0) + \int_0^t d\tau \frac{1}{N} \sum_n \vec{f}_n(\tau). \quad (1.34)$$

Infine, ricordandoci che si tratta di un processo statistico in cui i vettori posizione del centro di massa seguono una distribuzione normale a media nulla, calcoliamo la distanza quadratica media

$$\langle (\vec{R}_{CM}(t) - \vec{R}_{CM}(0))^2 \rangle = \left\langle \int_0^t d\tau \int_0^t d\tau' \left(\frac{1}{N} \sum_n \vec{f}_n(\tau) \right) \cdot \left(\frac{1}{N} \sum_m \vec{f}_m(\tau') \right) \right\rangle = \quad (1.35)$$

$$= \frac{1}{N^2} \int_0^t d\tau \int_0^t d\tau' 6D \sum_{n,m} \delta_{n,m} \delta(\tau - \tau') = \quad (1.36)$$

$$= \frac{1}{N} \int_0^t d\tau \int_0^t d\tau' 6D \delta(\tau - \tau') = \quad (1.37)$$

$$= \frac{6D}{N} t = \quad (1.38)$$

$$= 6D_{CM} t \quad (1.39)$$

Tale risultato è molto importante, in quanto la linearità nel tempo ci dice che ci troviamo ancora in un regime diffusivo e il centro di massa del polimero segue un moto browniano il cui coefficiente di diffusione dipende dall'inverso del numero N di monomeri che lo costituiscono.

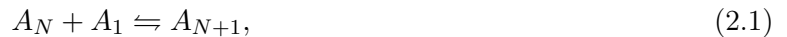
È naturale a questo punto chiedersi come cambi la dinamica al variare della taglia N della catena.

Capitolo 2

Processo di polimerizzazione

2.1 Processi di Markov birth-death e master equation

Un polimero di taglia N , ovvero costituito da n subunità, può variare la lunghezza della sua catena attraverso l'aggregazione o la disgregazione di monomeri mediante il processo chimico di polimerizzazione, regolato dalle costanti di associazione e dissociazione k_+ , k_- che dipendono dalla chimica del sistema



dove A_N rappresenta una catena costituita da N monomeri.



Figura 2.1: Disgregazione di un polimero e aggregazione di nuovi monomeri.

Il processo di polimerizzazione viene descritto come un processo stocastico di Markov birth-death [4] [9]. Questo perché non possiamo determinare con precisione quando si rompe un legame tra due monomeri o se una nuova molecola si lega agli estremi della catena, ma possiamo solamente calcolare la probabilità che il polimero abbia taglia N e che vari il numero di monomeri da n a $n \pm 1$. Prima di studiare nel dettaglio il processo di polimerizzazione, è dunque utile introdurre brevemente i processi stocastici di Markov birth-death.

Un processo stocastico $N(t)$ è un insieme di variabili aleatorie definite nello stesso spazio di probabilità [7] e parametrizzato nel tempo. Un processo stocastico si dice markoviano al primo ordine se la probabilità condizionata di una variabile $n = N(t)$, dipende solamente dal valore dello stato ad un istante immediatamente precedente.

Nel caso di un polimero, i processi stocastici che descrivono la polimerizzazione sono variabili aleatorie discrete, in quanto la catena polimerica è costituita da un numero intero di monomeri. Introduciamo pertanto i cosiddetti processi markoviani a "salti", ovvero processi che non evolvono in modo graduale, bensì evolvono compiendo dei "salti". In altre parole, se un processo si trova nello stato n al tempo t , questo vi rimane fino ad un certo tempo $t' > t$, quando istantaneamente "salta" nel nuovo stato $n' \neq n$.

Dato un processo stocastico $N(t)$ con stati a valori interi, definiamo la densità degli stati di Markov

$$P(n, t | n_0, t_0) = \text{Prob}\{N(t) = n, \text{ dato } N(t_0) = n_0\} \quad t_0 < t \quad (2.2)$$

ed essendo markoviano al primo ordine, dovrà soddisfare

$$P(n_k, t_k | n_{k-1}, t_{k-1}; \dots; n_0, t_0) = P(n_k, t_k | n_{k-1}, t_{k-1}). \quad (2.3)$$

Essendo una distribuzione di probabilità che varia nel tempo, la sua evoluzione temporale è descritta dalla master equation

$$\partial_t P(n, t|n_0, t_0) = \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} [W(\nu|n-\nu, t)P(n-\nu, t|n_0, t_0) - W(-\nu|n, t)P(n, t|n_0, t_0)] \quad (2.4)$$

dove la funzione W , detta "stepping function", è una funzione non negativa che descrive la probabilità con cui avviene un salto che chiamiamo ν . Abbiamo detto però che il processo di polimerizzazione è descritto da un processo di Markov birth-death, un sottoinsieme dei processi di Markov a "salti" in cui sono ammessi solamente salti $\nu = \pm 1$. Dal punto di vista formale, possono essere descritti come processi di Markov a "salti" discreti in cui le "stepping function" devono soddisfare

$$W(\nu|n, t) \equiv W(\nu|n) = \begin{cases} W_+(n) & \text{se } \nu = +1 \quad n \geq 0 \\ W_-(n) & \text{se } \nu = -1 \quad n \geq 0 \\ 0 & \text{altrove} \end{cases} \quad (2.5)$$

$W_{\pm}(n)$ è la probabilità che un processo che si trova all'istante t nello stato n , salti allo stato $n \pm 1$ nell'intervallo di tempo infinitesimo $[t, t + dt)$.

Le "stepping function" devono soddisfare la condizione

$$W_-(0) = 0 \quad W_+(0) = 1 \quad (2.6)$$

poiché, nel nostro caso, gli stati fisicamente accettabili sono quelli non negativi e perciò lo stato $n = 0$ può compiere solamente salti di $+1$.

2.2 Processo di polimerizzazione

Possiamo quindi ora studiare il processo di polimerizzazione. Dato un polimero immerso in un bagno termico infinito, composto da n_0 monomeri all'istante t_0 , chiamiamo $P(n, t|n_0, t_0)$ la probabilità che il polimero sia costituito da n monomeri all'istante t e tale funzione soddisferà la master equation per un processo markoviano birth-death [10]

$$\begin{aligned} \partial_t P(n, t|n_0, t_0) = & [W_-(n+1)P(n+1, t|n_0, t_0) - W_+(n)P(n, t|n_0, t_0)] \\ & + [W_+(n-1)P(n-1, t|n_0, t_0) - W_-(n)P(n, t|n_0, t_0)]. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Ipotizziamo ora che il polimero sia immerso in un bagno infinito, ovvero un fluido composto da infiniti monomeri la cui concentrazione c sia costante, e imponiamo la condizione al contorno per cui la taglia minima del polimero sia di 3 subunità ($n \geq 3$). Tale condizione è una scelta di comodità matematica che ci permette di poter assumere che la disgregazione dei monomeri o la aggregazione di nuovi, possa sempre coinvolgere entrambi gli estremi della catena. Un polimero di due molecole potrebbe infatti legare fino a due monomeri alla volta, uno per estremo, ma potrebbe disgregarne solamente uno e questo complicherebbe la trattazione matematica.

Sotto queste ipotesi, le "stepping functions" dovranno soddisfare quindi la condizione

$$W_+(n) = 2k_+c \quad (n \geq 1) \quad (2.8)$$

che prende il nome di rate di crescita del polimero e dipende dalla concentrazione del bagno (maggiore è il numero di monomeri disponibile, maggiore sarà la probabilità che la catena cresca) e la condizione

$$W_-(1) = W_-(2) = 0 \quad (2.9)$$

$$W_-(n) = 2k_- \quad (n \geq 3) \quad (2.10)$$

dove $W_-(n) = 2k_-$ prende il nome di rate di decrescita. In entrambe le condizioni, il fattore 2 ha il ruolo di tener conto che la polimerizzazione agisce su entrambi gli estremi della catena.

Inserendo nella master equation le condizioni imposte, otteniamo le seguenti equazioni

$$\partial_t P(n, t) = 2k_-P(n+1, t) - 2k_+cP(n, t) + 2k_+cP(n-1, t) - 2k_-P(n, t) \quad (2.11)$$

$$\partial_t P(3, t) = 2k_-P(4, t) - 2k_+cP(3, t). \quad (2.12)$$

Dato un polimero di taglia iniziale n_0 fissata, siamo innanzitutto interessati a determinare la soluzione stazionaria per la densità di probabilità, ovvero $P(n) \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} P(n, t | n_0, t_0)$ [7]. Per far ciò, risolviamo la master equation (2.7) ponendola uguale a zero, ottenendo

$$2k_-P - 2k_+cP(n) + 2k_+cP(n-1) - 2k_-P(n) = 0 \quad n > 3 \quad (2.13)$$

$$2k_-P(4) - 2k_+cP(3) = 0 \quad n = 3 \quad (2.14)$$

Abbiamo dunque

$$P(4) = \frac{k_+c}{k_-}P(3) \quad n = 3 \quad (2.15)$$

e a partire dall'equazione (2.13) possiamo calcolare in modo ricorsivo

$$P(5) = \left(\frac{k_+c}{k_-}\right)^2 P(3) \quad n = 4$$

$$P(6) = \left(\frac{k_+c}{k_-}\right)^3 P(3) \quad n = 5$$

⋮
⋮
⋮

$$P(n) = \left(\frac{k_+c}{k_-}\right)^{n-3} P(3) \quad n \geq 3 \quad (2.16)$$

Già da questo risultato, possiamo osservare come il rapporto tra il rate di crescita e di decrescita

$$g = \frac{W_+}{W_-} = \frac{k_+c}{k_-} \quad (2.17)$$

che chiamiamo dunque fattore di crescita e che descrive la tendenza della catena polimerica ad aumentare o ridurre la sua taglia, giochi un ruolo importante nel calcolo della probabilità, come commenteremo nel dettaglio in seguito. Rimane quindi da determinare quanto vale $P(3)$. Per far ciò, imponiamo la condizione di normalizzazione per la probabilità ottenuta

$$\sum_{n=3}^{+\infty} P(n) = 1$$

$$\sum_{n=3}^{+\infty} \left(\frac{k_+c}{k_-}\right)^{n-3} P(3) = 1,$$

dove possiamo rinominare l'indice sommato $n = n' + 3$ in modo tale da avere una sommatoria da zero a infinito

$$\sum_{n'=0}^{+\infty} \left(\frac{k_+c}{k_-}\right)^{n'} P(3) = 1. \quad (2.18)$$

Distinguiamo due casi:

per $\frac{k_+c}{k_-} > 1$ la serie diverge, risultato fisicamente privo di senso se non per $P(3) = 0$. Per il risultato ottenuto precedentemente però (2.16), si otterrebbe una soluzione banale $P(n) = 0$. Fisicamente significa infatti che l'aggregazione di nuovi monomeri prevale sulla rottura dei legami già esistenti, perciò il polimero immerso in un fluido infinito potrà crescere indefinitamente e pertanto per ogni n finito la probabilità sarà nulla.

Più interessante è il caso in cui $\frac{k_+c}{k_-} < 1$, quando il rate di decrescita prevale su quello di crescita. In questo caso possiamo riconoscere una serie geometrica che possiamo dunque riscrivere come

$$\sum_{n'=0}^{+\infty} \left(\frac{k_+c}{k_-}\right)^{n'} P(3) = 1 = \lim_{n' \rightarrow \infty} \frac{1 - \left(\frac{k_+c}{k_-}\right)^{n'+1}}{1 - \frac{k_+c}{k_-}} P(3). \quad (2.19)$$

Perciò la condizione di normalizzazione della probabilità si riduce alla condizione

$$P(3) = \frac{1 - \frac{k_+c}{k_-}}{\lim_{n' \rightarrow \infty} \left[1 - \left(\frac{k_+c}{k_-} \right)^{n'+1} \right]} = 1 - \frac{k_+c}{k_-} \quad \left(\frac{k_+c}{k_-} < 1 \right) \quad (2.20)$$

e la soluzione stazionaria per la probabilità che cercavamo risulta

$$P(n) = \left(\frac{k_+c}{k_-} \right)^{n-3} - \left(\frac{k_+c}{k_-} \right)^{n-2} \quad (n \geq 3). \quad (2.21)$$

Come abbiamo già evidenziato, la densità di probabilità (2.21) dipende dal fattore di crescita. È dunque interessante discutere il comportamento della soluzione stazionaria al variare del parametro $0 < g < 1$, di cui ne riportiamo alcune soluzioni in figura 2.2.

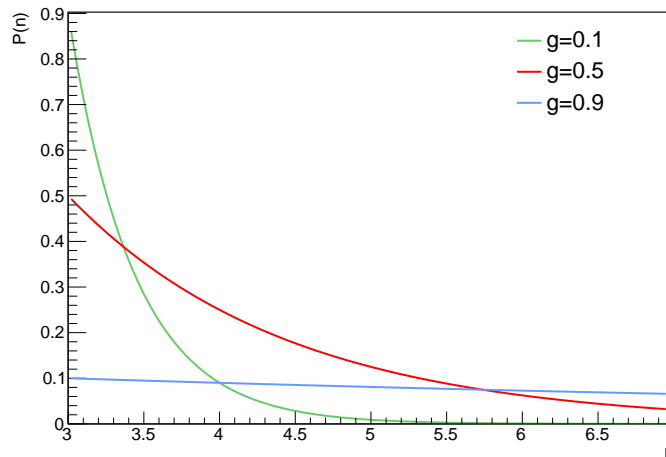


Figura 2.2: Andamento della densità di probabilità $P(n)$ al variare del fattore di crescita g .

Per fattori di crescita $g \ll 1$ la probabilità decresce rapidamente e tende a zero all'aumentare di n . Questo perché se prevale il rate di decrescita, ci aspettiamo una probabilità prossima allo zero di trovare una catena polimerica infinitamente lunga. Per tempi molto lunghi ci aspettiamo infatti una maggiore probabilità di trovare una catena costituita da 3 monomeri, dove tuttavia la sua lunghezza continua a variare nel tempo. Anche se il massimo della probabilità si trova per $n = 3$, quando $n \geq 3$ la probabilità $P(n) \neq 0$, perciò è ancora possibile che il polimero continui a crescere.

Nel limite di $g \rightarrow 1$, la densità di probabilità tende a zero, si rilassa cioè ad una distribuzione uniforme a supporto infinito. Ciò significa che se il polimero aumenta o riduce la sua taglia allo stesso modo, data una catena di taglia fissata, per tempi molto lunghi ci aspettiamo che un polimero di taglia 3 o un polimero molto lungo, siano equiprobabili: non c'è infatti motivo di aspettarsi un polimero più corto rispetto ad uno più lungo.

Analizzando il problema da un'altra prospettiva, passando ai logaritmi e cambiando base, possiamo riscrivere la probabilità nella forma

$$P(n) = (1 - g)e^{\frac{n-3}{1/\ln g}} \quad (2.22)$$

ed espandendo il logaritmo intorno ad 1 otteniamo

$$P(n) = (1 - g)e^{-\frac{n-3}{1-g}}, \quad (2.23)$$

da cui si ottiene una legge esponenziale del tipo $e^{-t/\tau}$, dove il tempo caratteristico viene sostituito dalla quantità $n_0 = \frac{1}{1-g}$. In questo modo è evidente come, per $g \rightarrow 1$, il tempo caratteristico tenda ad infinito, ottenendo così una funzione di Heaviside normalizzata.

2.3 Funzione generatrice

In alternativa al metodo per induzione utilizzato nel paragrafo precedente, si può trovare la soluzione stazionaria della densità di probabilità, mediante la funzione generatrice. Ricordando che $P(1, t) = P(2, t) = 0$, definiamo la funzione

$$G(z, t) \equiv \sum_{n=3}^{\infty} P(n, t) z^n, \quad (2.24)$$

con z numero complesso e deve soddisfare

$$P(n, t) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{n!} \frac{\partial^n G(z, t)}{\partial z^n}. \quad (2.25)$$

L'introduzione della funzione generatrice è utile poiché permette di determinare facilmente tutti i momenti:

$$1 = \langle [n(t)]^0 \rangle = \sum_{n=3}^{\infty} n^0 P(n, t) = \lim_{z \rightarrow 1} G(z, t) \quad (2.26)$$

$$\langle n(t) \rangle = \sum_{n=3}^{\infty} n P(n, t) = \lim_{z \rightarrow 1} z \frac{\partial G(z, t)}{\partial z} \quad (2.27)$$

$$\langle [n(t)]^2 \rangle = \sum_{n=3}^{\infty} n^2 P(n, t) = \lim_{z \rightarrow 1} \left[z^2 \frac{\partial^2 G(z, t)}{\partial z^2} + z \frac{\partial G(z, t)}{\partial z} \right]. \quad (2.28)$$

A partire dalla master equation (2.11), possiamo moltiplicare entrambi i membri per z^n , ottenendo in questo modo

$$\begin{aligned} \sum_{n=3}^{\infty} P(n, t) z^n &= \frac{\partial G(z, t)}{\partial t} = \\ &= \sum_{n=3}^{\infty} z^n [2k_- P(n+1, t) - 2k_+ c P(n, t) + 2k_+ c P(n-1, t) - 2k_- P(n, t)] + 2k_- P(3, t) z^3, \end{aligned} \quad (2.29)$$

dove rinominando gli indici e ricordandoci le condizioni al contorno imposte all'inizio per cui $P(1, t) = P(2, t) = 0$, possiamo riscriverla come

$$\frac{\partial G(z, t)}{\partial t} = \left[\frac{2k_-}{z} - 2(k_+ c + k_-) + 2k_+ c z \right] G(z, t) + 2k_- (z^3 - z^2) P(3, t), \quad (2.30)$$

da cui possiamo determinare la soluzione stazionaria ponendo $\partial_t G(z, t) = 0$

$$G(z) = \frac{k_-}{k_+ c} \frac{z^3 (1-z) P(3)}{z^2 - \left(1 + \frac{k_-}{k_+ c}\right) z + \frac{k_-}{k_+ c}}. \quad (2.31)$$

Imponendo poi la condizione di normalizzazione per cui

$$\lim_{z \rightarrow 1} G(z) = 1, \quad (2.32)$$

risolvendo il limite, ritroviamo la soluzione già trovata in precedenza

$$P(3) = 1 - \frac{k_+ c}{k_-}, \quad (2.33)$$

dove la richiesta che sia positiva, per definizione di probabilità, ci riconduce al caso in cui $\frac{k_+ c}{k_-} < 1$. Il caso in cui sia maggiore abbiamo già visto non avere senso fisico.

Sostituendo il risultato trovato nell'equazione (2.31), otteniamo

$$G(z) = \frac{z^3 (1-z)}{z^2 - \left(1 + \frac{k_-}{k_+ c}\right) z + \frac{k_-}{k_+ c}} \cdot \left(\frac{k_-}{k_+ c} - 1 \right). \quad (2.34)$$

2.4 Diffusione non-gaussiana

Studiando il modello di Rouse al paragrafo 1.4, abbiamo dedotto che il centro di massa del polimero si muove di moto browniano con coefficiente di diffusione $D = D_0/n$, dove D_0 è il coefficiente di diffusione di ciascun monomero. Se tuttavia il polimero è soggetto al processo di polimerizzazione, la taglia del polimero diventa una variabile aleatoria che varia nel tempo $n = n(t)$, a cui è associata la densità di probabilità $P(n, t)$ di cui abbiamo calcolato la soluzione stazionaria (2.21). In questo modo anche il coefficiente di diffusione del centro di massa diventa una variabile aleatoria poiché dipende dalla taglia n . Ricordiamo che la densità di probabilità della variabile aleatoria posizione R_{CM} è una distribuzione normale che possiamo assumere per semplicità a media nulla e con varianza $\sigma^2 = 2Dt$. Pertanto la varianza dovrà essere anch'essa trattata come variabile aleatoria per tempi piccoli. La posizione del polimero seguirà perciò una mistura di distribuzioni, ovvero una media pesata delle distribuzioni gaussiane:

$$P_{RCM}(x) = \sum_i P_\sigma(\sigma_i) \frac{e^{-\frac{1}{2} \frac{x^2}{\sigma_i^2}}}{\sqrt{2\pi\sigma_i^2}}. \quad (2.35)$$

Questo risultato equivale a mediare tutte le posizioni date dalla distribuzione gaussiana rispetto alla densità di probabilità della varianza. Si dice in questo caso che anche il coefficiente di diffusione diffonde, motivo per cui tale fenomeno viene chiamato "Diffusing Diffusivity" [10].

Già da questo risultato vediamo che se la densità di probabilità $P_\sigma(\sigma_i)$ è una delta di Kronecker, allora la distribuzione per la posizione del centro di massa è ancora gaussiana. Tuttavia in alcuni casi, dati sperimentali presentano una forte deviazione da una distribuzione normale, che possiamo quantificare attraverso l'analisi dell'indice di curtosi, definito come

$$\kappa := \frac{\mathbb{E}[(X - \mathbb{E}[X])^4]}{(\mathbb{E}[(X - \mathbb{E}[X])^2])^2} \quad (2.36)$$

e, avendo assunto per semplicità processi a media nulla con $\mathbb{E}[X] = 0$, si riduce alla forma

$$\kappa = \frac{\mathbb{E}[(X)^4]}{(\mathbb{E}[(X)^2])^2}. \quad (2.37)$$

Calcoliamo innanzitutto il caso più generale del valor medio di una potenza di X che si rivelerà utile in seguito

$$\mathbb{E}[X^\beta] = \int dx |x|^\beta \sum_i P_\sigma(\sigma_i) \frac{e^{-\frac{1}{2} \frac{x^2}{\sigma_i^2}}}{\sqrt{2\pi\sigma_i^2}} \quad (2.38)$$

e attraverso un cambio di variabile e alcuni semplici passaggi algebrici si ottiene

$$\mathbb{E}[X^\beta] = \mathbb{E}[\sigma^\beta] \cdot G_\beta, \quad (2.39)$$

dove abbiamo chiamato la quantità

$$G_\beta := \int dx'_i |x'_i|^\beta \frac{e^{-\frac{x'^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} \quad x'_i = \frac{x}{\sigma_i} \quad (2.40)$$

e, ricordando la relazione tra varianza e coefficiente di diffusione (1.15), scriviamo

$$\mathbb{E}[X^\beta] = \mathbb{E}[2D^{\beta/2}] \cdot G_\beta. \quad (2.41)$$

Infine, a causa del processo di polimerizzazione, ricordiamo che $D = D_0/n$ perciò la (2.41) si riduce al valore di aspettazione per la variabile n , $2D_0^{\beta/2} \mathbb{E}[n^{-\beta/2}] \cdot G_\beta$, ottenendo così l'indice di curtosi

$$\kappa = 3 \frac{\mathbb{E}[n^{-2}]}{(\mathbb{E}[n^{-1}])^2}. \quad (2.42)$$

Il fattore 3 deriva dal fatto che

$$\frac{G_2}{(G_1)^2} = 3. \quad (2.43)$$

Nel caso di una delta di Kronecker, avremmo $\mathbb{E}[n^{-2}] = (\mathbb{E}[n^{-1}])^2$, dunque l'indice risulterebbe $\kappa = 3$. Nel paragrafo 2.2 abbiamo calcolato la soluzione stazionaria per la densità di probabilità $P(n)$ (2.21), che chiaramente non è una delta di Kronecker. Risolvendo ora i conti per i valori di aspettazione per la variabile n , otteniamo un indice di curtosi che è una funzione del fattore di crescita $g = \frac{k_+c}{k_-}$. Calcoliamo innanzitutto il valore di aspettazione

$$\mathbb{E}[n^{-2}] = \sum_{n=3}^{\infty} n^{-2} g^{n-3} (1-g) = \quad (2.44)$$

$$= \frac{1-g}{g^3} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{g^n}{n^2} - g - \frac{g^2}{4} \right] = \quad (2.45)$$

$$= \frac{1-g}{g^3} \left[Li_2(g) - g - \frac{g^2}{4} \right], \quad (2.46)$$

dove definiamo il polilogaritmo di ordine k [11], la serie convergente

$$Li_k(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n^k} \quad \text{con } x < 1. \quad (2.47)$$

Calcoliamo poi il valore di aspettazione

$$\mathbb{E}[n^{-1}] = \sum_{n=3}^{\infty} n^{-1} g^{n-3} (1-g) = \quad (2.48)$$

$$= \frac{1-g}{g^3} \sum_{n=3}^{\infty} \frac{g^n}{n} = \quad (2.49)$$

$$= \frac{1-g}{g^3} \left[Li_1(g) - g - \frac{g^2}{2} \right] = \quad (2.50)$$

$$= -\frac{1-g}{g^3} \left[\log(1-g) + g + \frac{g^2}{2} \right]. \quad (2.51)$$

Abbiamo trovato così una funzione esplicita per l'indice di curtosi in funzione del fattore di crescita g

$$\kappa(g) = 3 \cdot \frac{g^3}{1-g} \frac{[4Li_2(g)] - g^2 - 4g}{[-g^2 - 2g - 2\log(1-g)]^2}. \quad (2.52)$$

Possiamo dunque studiare l'andamento dell'indice di curtosi al variare del fattore di crescita, studian-
done in particolar modo i casi limite.

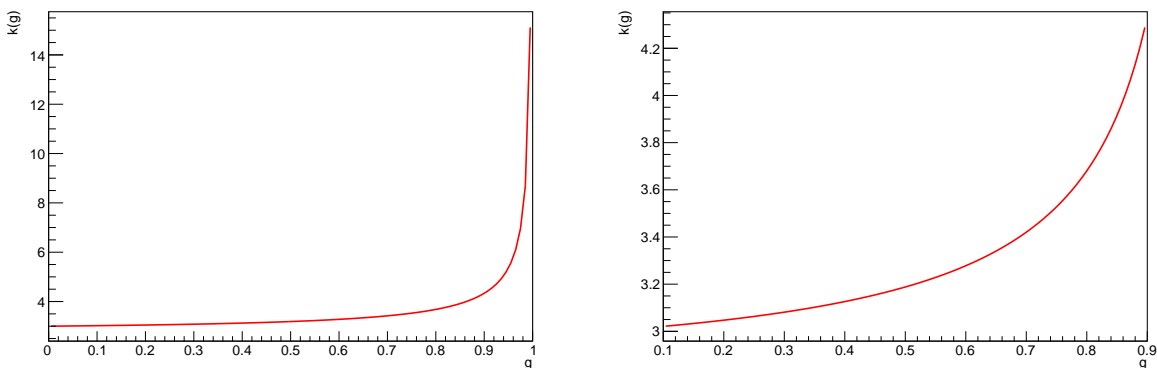


Figura 2.3: Andamento dell'indice κ in funzione del fattore di crescita g .

Come possiamo osservare dalla figura 2.3, l'indice di curtosi è una funzione monotona nel fattore di crescita che diverge a infinito per $g \rightarrow 1$, pertanto $g = 1$ è un asintoto verticale. Ciò significa che nel limite in cui i rate di crescita e di decrescita si eguagliano, la distribuzione dei vettori posizione per il centro di massa diventa, per tempi piccoli, fortemente leptocurtica, cioè è di molto più piccata e stretta di una curva gaussiana, ma con un decadimento molto più lento per $|x| \rightarrow +\infty$;

Nel limite di $g \rightarrow 0$, l'indice di curtosi $\kappa \rightarrow 3$, ovvero la distribuzione dei vettori posizione tende ad una distribuzione gaussiana.

Fisicamente $g = 0$ significa che il polimero può solamente decrescere, pertanto la densità di probabilità associata alla varianza, in particolar modo $P(n)$, è una delta di Kronecker $\delta_{n,3}$ e la distribuzione dei vettori posizione (2.35) seguirà un andamento gaussiano.

Oltre al modello di Rouse (1.4) utilizzato fin qui per descrivere il polimero, esistono modelli che descrivono la dinamica del centro di massa di un polimero tenendo conto degli effetti di idrodinamica da noi trascurati [1] [6]. Più in generale, il coefficiente di diffusione del centro di massa dipende, oltre che dal numero di monomeri che compongono la catena polimerica, anche da un parametro reale α

$$D(n) = \frac{D_0}{n^\alpha}, \quad (2.53)$$

dove il parametro α dipende dal modello considerato ($\alpha = 1$ per il modello di Rouse [1] [6]).

Per un modello generico otteniamo un indice di curtosi

$$\kappa = 3 \frac{\mathbb{E}[n^{-2\alpha}]}{(\mathbb{E}[n^{-\alpha}])^2} \quad (2.54)$$

e calcolando i valori di aspettazione per $n^{-2\alpha}$ troviamo

$$\mathbb{E}[n^{-2\alpha}] = \sum_{n=3}^{\infty} n^{-2\alpha} g^{n-3} (1-g) = \quad (2.55)$$

$$= \frac{1-g}{g^3} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{g^n}{n^{2\alpha}} - g - \frac{g^2}{2^{2\alpha}} \right], \quad (2.56)$$

mentre per $n^{-\alpha}$ troviamo

$$\mathbb{E}[n^{-\alpha}] = \sum_{n=3}^{\infty} n^{-\alpha} g^{n-3} (1-g) = \quad (2.57)$$

$$= \frac{1-g}{g^3} \sum_{n=3}^{\infty} \frac{g^n}{n^\alpha} = \quad (2.58)$$

$$= \frac{1-g}{g^3} \left[Li_\alpha(g) - g - \frac{g^2}{2^\alpha} \right] \quad (2.59)$$

e mettendo insieme otteniamo così l'indice di curtosi

$$\kappa(g) = 3 \cdot \frac{g^3}{1-g} \frac{\left[Li_{2\alpha}(g) - g - \frac{g^2}{2^{2\alpha}} \right]}{\left[Li_\alpha(g) - g - \frac{g^2}{2^\alpha} \right]^2}. \quad (2.60)$$

Conclusioni

In questa tesi abbiamo studiato la dinamica di un polimero immerso in un bagno termico, soggetto al processo di polimerizzazione.

Dopo aver introdotto il modello di Rouse per cui il centro di massa di un polimero immerso in un bagno termico diffonde con coefficiente di diffusione inversamente proporzionale al numero di monomeri che lo compongono, abbiamo studiato la dinamica di un polimero, risolvendo la soluzione stazionaria (2.21) della master equation per un processo stocastico di Markov birth-death. Abbiamo così trovato che la probabilità che un polimero sia costituito da n monomeri dipende dal fattore di crescita g , ovvero dal rapporto tra rate di crescita e di decrescita. Inoltre, poiché i risultati sperimentali mostrano in alcuni casi una diffusione non-gaussiana per il centro di massa di un polimero, abbiamo studiato la distribuzione dei vettori posizione del centro di massa (2.35) e, attraverso un'analisi dell'indice di curtosi, di cui ne abbiamo determinato una funzione esplicita (2.52) in funzione del fattore di crescita, abbiamo quantificato la deviazione dalla distribuzione normale. Abbiamo così trovato due risultati notevoli:

- per $g \rightarrow 0$ la densità di probabilità stazionaria diventa una delta di Kronecker: $P(n) = \delta_{n,3}$; l'indice di curtosi risulta $\kappa = 3$ e pertanto la distribuzione dei vettori posizione del centro di massa segue ancora una distribuzione gaussiana;
- per $g \rightarrow 1$ la densità di probabilità $P(n)$ tende ad una distribuzione uniforme a supporto infinito; l'indice di curtosi diverge $\kappa \rightarrow +\infty$ e pertanto la distribuzione dei vettori posizione del centro di massa diventa, per tempi piccoli, leptocurtica, ossia è di molto più stretta e piccata di una curva gaussiana, ma con un decadimento molto più lento per $|x| \rightarrow +\infty$.

Abbiamo poi esteso l'analisi ad un modello generico che descriva il centro di massa di un polimero che si muove di moto browniano con coefficiente di diffusione $D(n) = D_0/n^\alpha$.

Essendoci limitati a determinare la soluzione stazionaria per la densità di probabilità, sarebbe interessante determinare la soluzione dipendente dal tempo sfruttando la teoria matematica delle code [12], andando poi a studiare il tempo di autocorrelazione per il processo di polimerizzazione, in quanto, nel corso della tesi, abbiamo assunto tempi piccoli rispetto ad esso.

Studiando l'indice di curtosi abbiamo verificato che si tratta di una funzione monotona crescente che diverge a $+\infty$. Uno sviluppo futuro interessante sarebbe quello di approfondire tale risultato cercando un legame con risultati di termodinamica e meccanica statistica di equilibrio, in particolar modo legati alle transizioni di fase e alla comprimibilità dei fluidi.

Bibliografia

- [1] M. Doi and S. Edwards, *Theory of the Polymer Dynamics*. Clarendon Press. Oxford.
- [2] K. Huang, *Statistical mechanics*. Wiley (1987).
- [3] F. Baldovin, *Statistical mechanics-Lectures notes*. Università degli Studi di Padova, A.A. 2019-2020.
- [4] E. Orlandini and F. Baldovin, *Stochastic mechanics*. Università degli Studi di Padova.
- [5] D. T. Gillespie, "The mathematics of brownian motion and johnson noise," *American Journal of Physics*, vol. 64, p. 224, 1996.
- [6] W.J.Briels, *Theory of the Polymer Dynamics*. Ottobre 1998.
- [7] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and its Applications*. Wiley Student Edition.
- [8] D. T. Gillespie, "Fluctuation and dissipation in brownian motion," *American Journal of Physics*, vol. 61, p. 1077, 1993.
- [9] D. T. Gillespie, *Markov Processes: An Introduction for Physical Scientists*. Academic Press, Inc., Harcourt Brace Jovanovich, 1992.
- [10] F. Baldovin, E. Orlandini, and F. Seno, "Polymerization induces non-gaussian diffusion," *Frontiers in Physics*, vol. 7, p. 124, 2019.
- [11] M. H. Lee, "Polylogarithms and riemann's ζ function," *Physical Review E*, vol. 56, no. 4, Ottobre 1997.
- [12] Jain, Mohanty, and Böhm, *A Course on Queueing Models*. Chapman and Hall/CRC Press.