



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Modelli di diffusione in ambienti disordinati

Relatore

Prof. Flavio Seno

Laureanda

Camilla Quaglia

Anno Accademico 2018/2019

Introduzione

Il moto casuale di una piccola particella (con diametro dell'ordine del μm) immersa in un fluido, dovuto ad urti tra la particella e le molecole del fluido stesso, è chiamato moto browniano.

Storicamente, le prime osservazioni di questo fenomeno sono state eseguite dal biologo Robert Brown, di cui si parla nella prima sezione della tesi.

La descrizione teorica di tale moto diviene sistematica con A.Einstein (1905) e sviluppata negli anni successivi da M.Smoluchowski e P.Langevin.

Nel secondo capitolo, dopo aver derivato l'equazione di diffusione classica, partendo dalla Legge di Fick e dalla Legge di conservazione, si passa a considerare l'equazione di Langevin, mettendo in luce il fatto che essa sia un'equazione stocastica, non più deterministica.

In generale, nei processi di diffusione browniana si ha che la densità di probabilità di trovare la particella in una data posizione e ad un istante fissato è gaussiana. Tuttavia nel terzo capitolo si vede che la dinamica diffusiva può discostarsi da questo comportamento, manifestando un andamento esponenziale. Ciò è stato osservato nei sistemi biologici, nella materia soffice e nella dinamica di popolazioni di parassiti.

Questa discrepanza è stata verificata tramite simulazioni numeriche, supportate da un approccio chiamato Superstatistica.

I risultati ottenuti si mostrano in accordo con l'osservazione sperimentale.

Indice

1	Cenni Storici	3
1.1	Brown, prime osservazioni ed ipotesi	3
1.2	L'analisi di Einstein	4
2	L'equazione di diffusione	5
2.1	Legge di Fick e di conservazione	5
2.2	L'equazione di Langevin	6
3	Diffusione non Gaussiana	9
3.1	Diffusione di liposomi	10
3.2	Simulazioni numeriche	11
3.3	Processo di Ornstein-Uhlenbeck	15
3.4	Approccio Superstatistico	16
3.5	Generazione di rumore	17
	Conclusioni	19
	Riferimenti bibliografici	21
	Appendice	22

Capitolo 1

Cenni Storici

1.1 Brown, prime osservazioni ed ipotesi

Nel 1827, il botanico scozzese Robert Brown, mentre studiava le particelle di polline della pianta *Clarkia Pulchella* in acqua, utilizzando un modesto microscopio ad una lente, osservò che i granuli di polline erano in continuo movimento. Tale moto avveniva, in ogni istante, in direzioni casuali e senza influenze esterne, come correnti o evaporazione del liquido. Ciò fece pensare a Brown che queste particelle fossero 'vive', analogamente a batteri o spermatozoi.

Brown sottopose quindi allo stesso esperimento particelle inorganiche, come granelli di sabbia o argilla, osservando per quest'ultime, se sufficientemente piccole, gli stessi effetti.

Il moto spontaneo non era dunque legato a nessuna 'forza vitale'. Brown non seppe fornire spiegazioni ulteriori e la questione restò controversa per molto tempo.

Ci vollero quasi cinquant'anni per creare un nesso tra le osservazioni di Brown ed il concetto di molecole in agitazione termica, concetto centrale nella teoria cinetica dei gas, sviluppata nel corso del XIX secolo. Dopo conferme qualitative dell'esistenza di questo nesso, grazie ad osservazioni di moto browniano di silice colloidale da parte di Christian Wiener, Jesuit Delsaux affirma, nel 1877, che il moto browniano "risulta dallo stato dinamico che la teoria meccanica del calore attribuisce ai liquidi". Per una spiegazione rigorosa del fenomeno bisognerà attendere che la termodinamica statistica sia sufficientemente sviluppata e che venga compreso il fatto che i colloid¹ e le molecole obbediscono alle stesse leggi statistiche.

A.Einstein (1879-1955) e J.Perrin (1870-1942) fecero la seguente analisi:

L'energia cinetica di una particella di massa m che trasla con velocità v è

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.1)$$

Il teorema di equipartizione garantisce che in equilibrio termico tutti i componenti di una soluzione (molecole del solvente e colloid, polimeri o altre particelle) hanno la stessa energia cinetica media, pari a

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2}kT \quad (1.2)$$

con T temperatura fissata e k costante di Boltzmann.

Dalle espressioni (1.1) e (1.2) si ottiene che la radice della velocità quadratica media di una particella è

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (1.3)$$

Si notò dunque che la velocità del moto cresceva all'aumentare della temperatura, e che fissata quest'ultima, un colloid si muove più lentamente di una molecola, a causa della massa maggiore.[1]

¹Per colloid si intende particelle con almeno una dimensione nel range 1-1000nm. Spesso ci si riferisce ai colloid con il termine particelle Browniane.

L'ipotesi che il moto delle particelle browniane fosse provocato dalle collisioni di quest'ultime con le molecole del fluido circostante, inizialmente rigettata, comincia a venire accreditata.

1.2 L'analisi di Einstein

Nel 1905 Einstein pubblica l'articolo "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Bewegung von Wärme geforderte in ruhenden suspendierten Flüssigkeiten Teilchen", in cui spiega che il moto browniano è dovuto agli urti casuali dei colloidi con le molecole del fluido nel quale si trovano, a loro volta mosse da agitazione termica. Egli riuscì inoltre a dare una descrizione quantitativa del fenomeno, che poteva essere sperimentalmente verificata: riporta le equazioni di diffusione per una particella in un liquido (in 3D).

$$D = \frac{kT}{f} \quad (1.4)$$

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt \quad (1.5)$$

Nell'equazione (1.4) D è il coefficiente di diffusione e kT è l'energia termica, dove k è la costante di Boltzmann. Il denominatore, nel caso più semplice in cui si considera una particella sferica di raggio R in un fluido Newtoniano di viscosità η è dato da

$$f = 6\pi\eta R \quad (1.6)$$

Si ottiene così il cosiddetto coefficiente di diffusione di Stokes-Einstein.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (1.7)$$

L'espressione (1.5) afferma che una particella con coefficiente di diffusione D diffonde in modo tale che lo spostamento quadratico medio è proporzionale al tempo. Ciò è stato verificato sperimentalmente da J.B.Perrin, il quale, misura gli spostamenti di sfere colloidali di lattice in acqua utilizzando per D l'equazione (1.7), trovando un valore ragionevole per il numero di Avogadro,

$$N_A = \frac{R}{k} \quad (1.8)$$

dove

$$R = 8,31JK^{-1}mol^{-1} \quad (1.9)$$

è la costante dei gas [1].

Sul piano teorico, il lavoro di Einstein fu sviluppato da M. Smoluchowski e P. Langevin, nel primo decennio del secolo scorso. Questi ultimi diedero origine al nuovo campo dei processi stocastici e delle equazioni differenziali stocastiche, estendendo gli strumenti matematici inizialmente sviluppati per il moto browniano alla modellizzazione di una vasta classe di fenomeni, di interesse, oltre che della fisica, anche della chimica, della biologia e della finanza.

Capitolo 2

L'equazione di diffusione

Il moto browniano di una particella colloidale è una sequenza di passi casuali della posizione e dell'orientazione della particella stessa. Tale sequenza è chiamata diffusione ed è descritta da un'equazione, che permette di comprendere come la posizione della particella evolve nel tempo.

2.1 Legge di Fick e di conservazione

In questa sezione si deriva l'equazione di diffusione per particelle all'equilibrio, ovvero in assenza di forze esterne, partendo dalla legge di Fick e dalla legge di conservazione.[2]

Consideriamo N particelle browniane, ossia grandi rispetto alle particelle del fluido in cui si muovono, ciascuna avente una posizione \vec{x}_α e una velocità $\vec{v}_\alpha = \frac{d\vec{x}_\alpha}{dt}$ con $1 \leq \alpha \leq N$.

Definiamo la concentrazione c in un punto \vec{x} al tempo t come:

$$c(\vec{x}, t) = \sum_{\alpha=1}^N \delta(\vec{x} - \vec{x}_\alpha(t)) \quad (2.1)$$

E la densità di corrente, ovvero il numero di particelle che fluiscono ad una data posizione, per unità di tempo e di area, in una data direzione media, come

$$\vec{j}(\vec{x}, t) = \sum_{\alpha=1}^N \delta(\vec{x} - \vec{x}_\alpha(t)) \vec{v}_\alpha(t) \quad (2.2)$$

Nell'ipotesi di sistema isolato avremo una legge di conservazione, poichè il numero delle particelle deve rimanere costante; questa si esprime localmente come un'equazione di continuità

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j} \quad (2.3)$$

In equilibrio (assenza di forze esterne) la concentrazione media è costante nel tempo ed omogenea nello spazio

$$\langle c(\vec{x}, t) \rangle = \text{costante} \quad (2.4)$$

Se si crea un gradiente di concentrazione non nullo, $\vec{\nabla} c \neq 0$, per effetto di forze esterne o per una fluttuazione statistica (come nel nostro caso) ci aspettiamo che il sistema tenda a ritornare all'equilibrio. Assumiamo, empiricamente, che la reazione del sistema avvenga secondo la cosiddetta legge di Fick, per cui si crea una corrente di particelle nel verso opposto al gradiente iniziale

$$\vec{j} \propto -\vec{\nabla} c \rightarrow \vec{j} = -D \vec{\nabla} c \quad [D] = \frac{m^2}{s} \quad (2.5)$$

dove D è detto coefficiente di diffusione ed in generale dipende da posizione e tempo. ¹

¹Ancora più in generale D è un tensore. Ciò avviene ad esempio in fluidi anisotropi, qui non considerati.

Sostituendo nell'equazione (2.3) l'espressione appena trovata, abbiamo

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = \vec{\nabla} \cdot (D\vec{\nabla}c) = D\vec{\nabla}^2c \quad (2.6)$$

in cui l'ultima uguaglianza vale se D è indipendente da \vec{x} .

Nel caso unidimensionale vale

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.7)$$

che l'equazione di diffusione cercata, la cui soluzione $c(x,t)$ è data da una gaussiana.

In particolare, se la condizione iniziale è quella in cui tutte le particelle sono "condensate" in un punto, ossia $c(x,t=0) = N\delta(x)$, si ha che la soluzione dell'equazione di diffusione è

$$c(x,t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (2.8)$$

Da:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{N} \int x^2 c(x,t) dx = 2Ddt \quad (2.9)$$

si ha la definizione empirica di coefficiente di diffusione

$$D = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle}{2dt} \quad (2.10)$$

Se invece si aggiungono forze esterne si arriva alla relazione di Einstein (1.4).

2.2 L'equazione di Langevin

Nel quadro della descrizione teorica dei processi diffusivi, nel primo decennio del XX secolo, accanto ad Einstein si inserisce il fisico francese P.Langevin (1872-1946).

Nella descrizione del moto browniano, Langevin parte dalle equazioni del moto.[3]

Si consideri una particella browniana immersa in un fluido, di raggio a , $10^{-9}m < a < 5 \times 10^{-7}m$ (essa ha quindi dimensioni maggiori rispetto agli atomi del fluido in cui è immersa). Il suo moto è pertanto più lento di quello degli atomi ed è il risultato di collisioni rapide e casuali con essi, dovute a fluttuazioni di densità del fluido.

Considerando il moto unidimensionale, l'equazione di Newton della particella di massa m e velocità $v(t)$ è

$$m \frac{dv(t)}{dt} = F(t) \quad (2.11)$$

dove $F(t)$ è la forza totale agente sulla particella al tempo t , causata dall'interazione di questa con il mezzo circostante. Tale forza è dominata da un termine di attrito viscoso $-\gamma v(t)$ dove $\gamma = 6\pi\eta a$, con a raggio della particella ed η viscosità del fluido. Ci si aspetta anche un contributo casuale alla forza $F(t)$, denotato con $\xi(t)$, dovuto alle fluttuazioni casuali della densità del fluido.

Dunque le equazioni del moto della particella browniana, dette *equazioni di Langevin* sono

$$\frac{dx(t)}{dt} = v(t) \quad \frac{dv(t)}{dt} = -\frac{\gamma}{m}v(t) + \frac{\xi(t)}{m} \quad (2.12)$$

dove la variabile stocastica $\xi(t)$ dà l'effetto di rumore dovuto al fluido. Se trascurassimo tale componente stocastica, l'equazione (2.12) diverrebbe

$$\frac{dv(t)}{dt} = -\frac{\gamma}{m}v(t) \quad (2.13)$$

con soluzione

$$v(t) = e^{-\frac{t}{\tau}}v(0) \quad \tau = \frac{m}{\gamma} \approx 10^{-3}s \quad (2.14)$$

dove τ è il tempo di rilassamento tipico della velocità della particella browniana.

Secondo l'uguaglianza (2.14), la velocità della particella dovrebbe tendere a zero per tempi lunghi. Ciò non può essere vero in quanto in equilibrio, per il teorema di equipartizione vale

$$\langle v^2(t) \rangle_{eq} = \frac{kT}{m} \quad (2.15)$$

mentre da (2.14) risulta

$$\langle v^2(t) \rangle_{eq} = e^{-\frac{2t}{\tau}} \langle v^2(0) \rangle_{eq} \rightarrow 0 \quad (2.16)$$

Quindi $\xi(t)$ in (2.12) è necessaria per avere il corretto equilibrio.

Il modo browniano è dovuto alle collisioni rapide e casuali tra particelle colloidali e molecole del fluido circostante, causate da fluttuazioni di densità di quest'ultimo. Si suppone che la forza durante tale collisione vari in modo estremamente rapido nel tempo di qualsiasi osservazione; ci si aspetta dunque, per la componente casuale della forza F

$$\langle \xi(t) \rangle_{\xi} = 0 \quad (2.17)$$

Si dimostra matematicamente, applicando il teorema del limite centrale a una distribuzione di variabili casuali indipendenti, che la componente casuale della forza ha una distribuzione gaussiana con media zero.[3] A differenza dell'equazione di diffusione (2.7), che è un'equazione deterministica, l'equazione di Langevin è stocastica, in quanto include una forza casuale. Ogni soluzione di tale equazione del moto stocastica è una differente traiettoria casuale.

Capitolo 3

Diffusione non Gaussiana

I processi di diffusione browniana sono caratterizzati, dunque, da due proprietà[4]:

- la crescita lineare nel tempo dello spostamento quadratico medio (MSD da mean-squared displacement)

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = 2dDt \quad (3.1)$$

dove d è la dimensione spaziale e D il coefficiente di diffusione.

- la funzione densità di probabilità di trovare la particella che diffonde, alla posizione \mathbf{r} al tempo t è una gaussiana

$$P(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{d/2}} e^{-\frac{\mathbf{r}^2}{4Dt}} \quad (3.2)$$

È stato osservato tuttavia che alcuni sistemi complessi manifestano una dinamica diffusiva che si discosta dal comportamento sopra citato. In questi sistemi il MSD mostra un andamento lineare in t , come previsto, mentre la funzione densità di probabilità non è gaussiana, ma è caratterizzata da un andamento esponenziale del tipo

$$P(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{|\mathbf{r}|}{\sqrt{Dt}}} \quad (3.3)$$

detta distribuzione di Laplace.

Questo tipo di diffusione 'non-gaussiana' compare in diversi sistemi, ad esempio in quelli biologici (cellule)[8], nella materia soffice e attiva e nel movimento di singoli organismi in popolazioni di parassiti[9], come i nematodi o vermi cilindrici.

Nella prossima sezione è riportato un esempio di ciò, tratto dall'articolo *When Brownian diffusion is not Gaussian* pubblicato su **Nature materials** [7].

3.1 Diffusione di liposomi

Un'evidenza sperimentale di diffusione browniana ma non gaussiana si ha per liposomi, dal greco *lypos* (grasso) e *soma* (corpo), che diffondono in una soluzione di filamenti di actina F [7].

L'actina è una proteina che si trova nelle miofibrille muscolari che, assieme alla miosina, attiva la contrazione muscolare; è inoltre presente in strutture cellulari con funzione di sostegno. L'actina F non è altro che una forma filamentosa costituita da più molecole di questa proteina. In tale sistema si osserva una distribuzione degli spostamenti quadratici medi (MSD) che mostra un andamento non gaussiano nella direzione sia parallela che perpendicolare al filamento. La diffusione può essere descritta da quattro tipologie di distribuzioni di probabilità (**a b c d** in figura 3.1, dove è plottato il logaritmo di queste ultime in funzione del MSD). La porzione centrale è una gaussiana con varianza $\sigma^2 \propto t$, mentre le code sono descritte da una funzione esponenziale con esponente del tipo $\lambda(t) \propto \sqrt{t}$. In figura **d** si vede che la coda ed il centro sono entrambe gaussiane con una diversa varianza. Per tempi sufficientemente lunghi, quindi, ci si aspetta una statistica gaussiana, che tuttavia non si è potuta osservare a causa di limiti sperimentali (ridotta finestra temporale in cui i liposomi rimanevano sotto l'osservazione del microscopio).

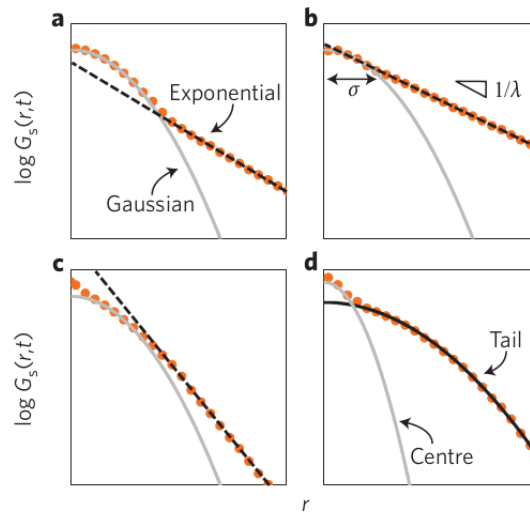


Figura 3.1

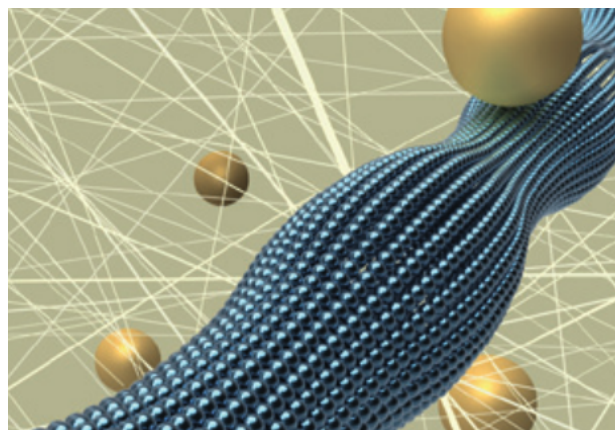


Figura 3.2: Particelle colloidali che diffondono in un ambiente di biopolimeri filamentosi

3.2 Simulazioni numeriche

L'equazione di Langevin si può integrare numericamente, risultando implementabile in un algoritmo.[4] Per descrivere la diffusione browniana non-gaussiana menzionata all'inizio del capitolo, consideriamo le seguenti equazioni stocastiche

$$\frac{dx(t)}{dt} = \sqrt{2D(t)}\xi(t) \quad (3.4)$$

$$D(t) = y^2(t) \quad (3.5)$$

$$\frac{dy(t)}{dt} = -y(t) + \eta(t) \quad (3.6)$$

Dove $\xi(t)$ ed $\eta(t)$ sono termini indipendenti di rumore bianco e gaussiano, per i quali vale

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \quad \langle \eta(t) \rangle = 0 \quad (3.7)$$

Ricordando l'equazione di Langevin vista in (2.12)

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\gamma \frac{dx}{dt} + \xi(t) \quad (3.8)$$

è possibile trascurare il termine di sinistra; ciò avviene, ad esempio, in problemi fisici in ambienti biologici¹. L'equazione di Langevin diventa quindi

$$\gamma \frac{dx}{dt} = \xi(t) \quad (3.9)$$

Si considera il coefficiente di diffusione $D(t)$ come una funzione casuale del tempo; per implementarlo si utilizza il 'trucco' di porlo uguale a $y^2(t)$, dove $y(t)$ è una variabile ausiliaria, che deriva dal processo di Ornstein-Uhlenbeck. Le dimensioni fisiche di quest'ultima sono $[y] = \frac{m}{\sqrt{s}}$. Questo 'trucco' garantisce che $D(t)$ sia sempre non negativo; in tal modo si evita inoltre di porre una condizione al contorno riflettente su $D(t)$ a $D=0$, cosa che complicherebbe l'implementazione.

In seguito verranno presentati due programmi, scritti in linguaggio C, che contengono l'implementazione delle equazioni (3.4) (3.5) e (3.6). Entrambi i programmi risolvono le equazioni stocastiche, presentando una traiettoria casuale (una per ogni soluzione), detta Random Walk.

Il Random Walk è un modello teorico che descrive un processo casuale mediante l'evoluzione di quantità che seguono una precisa distribuzione statistica (in tal caso gaussiana). Come suggerisce il termine si tratta di un 'cammino casuale', in cui i passi sono effettivamente in direzioni casuali. Si intuisce che tanto più il numero di passi è maggiore, quanto diventa impossibile che lo stesso cammino venga ripetuto.

Nei programmi viene scelto di generare 10000 traiettorie, ciascuna corrispondente ad un diverso 'seme' nel generatore di numeri casuali (si veda la sezione 'Generazione di rumore'). Per ogni traiettoria casuale i passi si svolgono ad intervalli di tempo (naturalmente discretizzati) di 0,01s.

Si considera prima il caso in cui D è costante, pari a 1 (il codice in C è allegato in appendice). Le condizioni iniziali per le equazioni (3.4) e (3.6) sono

$$x(0) = 0 \quad m \quad y(0) = 0 \quad \frac{m}{\sqrt{s}} \quad (3.10)$$

In figura 3.3 un esempio di random walk ottenuto dal codice sopra.

¹Il motivo per cui si trascura il termine di accelerazione è legato al fatto che in ambienti biologici abbiamo un basso numero di Reynolds (Re), numero adimensionale e proporzionale al rapporto tra le forze d'inerzia e le forze viscoso[1]

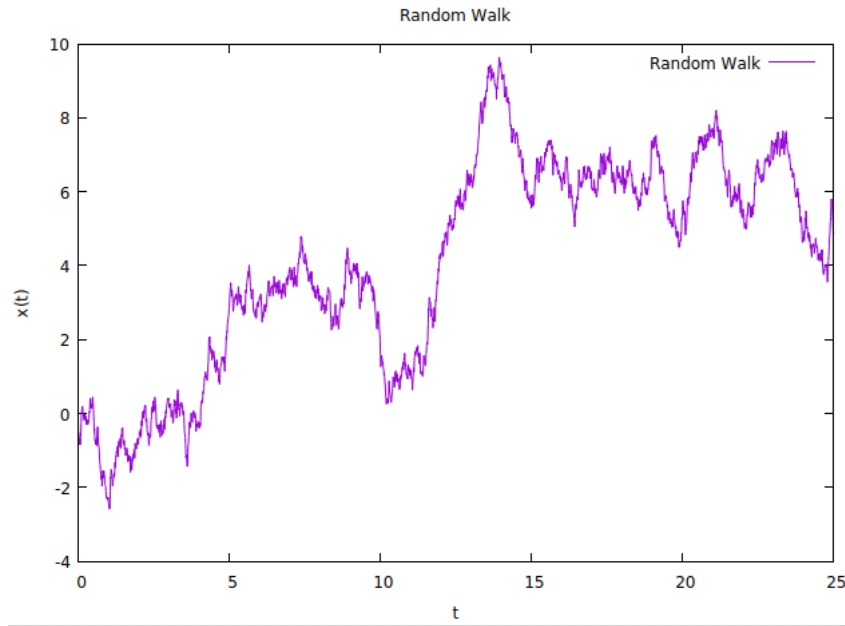


Figura 3.3: Random Walk che mostra l'evoluzione della posizione (asse y) della particella che diffonde, ad ogni istante t (asse x). Le dimensioni fisiche sono $[x(t)]=m$ e $[t]=s$.

Per 500 tempi t, si sono poi prese 10000 posizioni $x(t)$, tante quante le traiettorie, per ogni t fissato. Ogni posizione è stata elevata al quadrato, per poi calcolare la media aritmetica dei quadrati. Il risultato sono $500 \langle x^2 \rangle$, uno per ogni t. Plottando i dati ottenuti per il MSD $\langle x^2 \rangle$ in funzione di t, ci si aspetta, per l'equazione (3.1), essendo $D=d=1$, un andamento del tipo

$$\langle x^2 \rangle = 2t \quad (3.11)$$

In figura 3.4 sono plottati, in viola, i dati ottenuti dalle simulazioni numeriche.

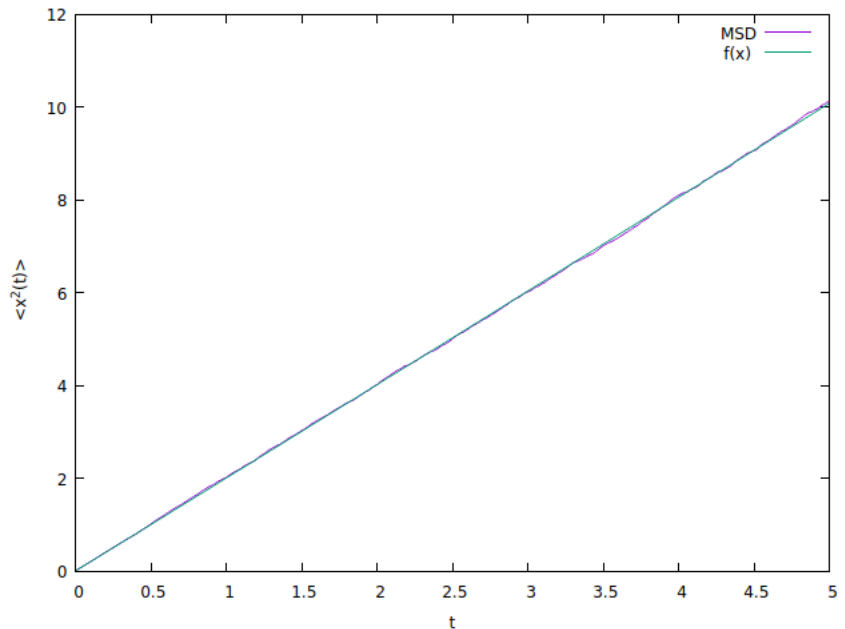


Figura 3.4: Andamento del MSD $\langle x^2 \rangle = m^2$ in funzione di $[t]=s$.

Essi appaiono come una linea a causa della densità di punti. La funzione $f(x)$ fittata è del tipo

$$f(x) = a \cdot x^b \quad (3.12)$$

Il programma di fit utilizzato assegna ai parametri a e b i seguenti valori

$$a = 2.0009 \pm 0.0017 \quad b = 1.0049 \pm 0.0007 \quad (3.13)$$

Si verifica quindi eccellente accordo con la legge browniana.

Considerando poi, sempre 10000 Random Walk, si sono fissati tre istanti, $t=0,1s$, $t=1s$ e $t=5s$ (per ogni istante si hanno quindi 10000 posizioni). Facendo l'istogramma di tali posizioni, ci si aspetta un andamento normale della densità di probabilità, secondo quanto descritto dalla (3.2). Gli istogrammi sono riportati in seguito e mostrano buon accordo con la previsione teorica.

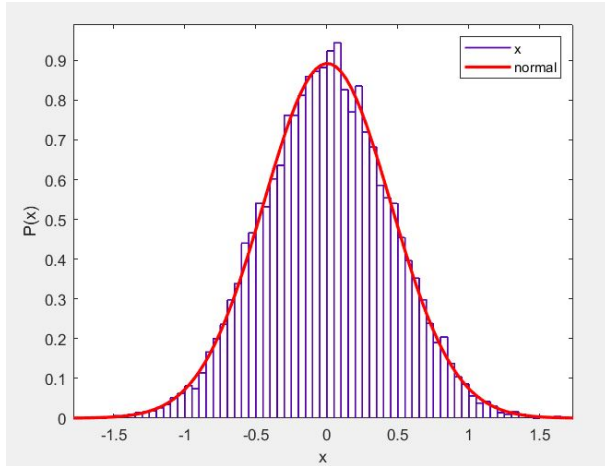


Figura 3.5: Istogramma delle 10000 posizioni a $t=0,1s$ fissato

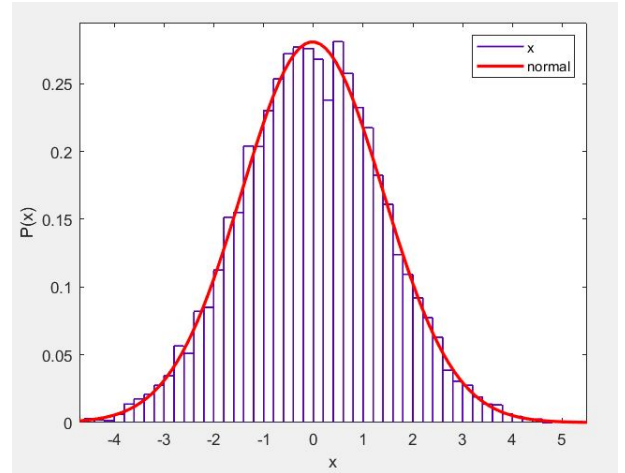


Figura 3.6: Istogramma delle 10000 posizioni a $t=1s$ fissato

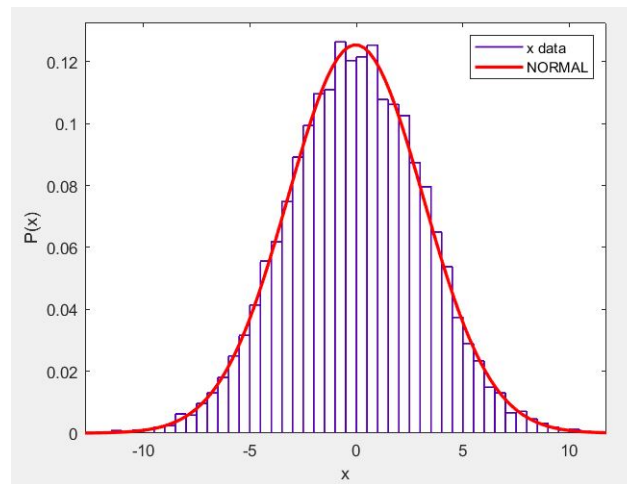


Figura 3.7: Istogramma delle 10000 posizioni a $t=5s$ fissato

Per studiare la deviazione della densità di probabilità dall'andamento gaussiano, si è computata, per ogni istante, la Kurtosi, definita come

$$K = \frac{\langle x^4(t) \rangle}{\langle x^2(t) \rangle^2} \quad (3.14)$$

Il grafico successivo mostra la kurtosi, ottenuta dai dati simulati con la relazione (3.14) (in viola) in funzione di t . I 500 punti sono stati fittati con una funzione costante $f(x) = c$, ed il programma di fit mostra il seguente valore

$$c = 3.0446 \pm 0.0021 \quad (3.15)$$

Poichè se la distribuzione è normale, ci si attende $K=3$ [4], per tutti gli istanti si ha un perfetto accordo tra simulazioni e risultati teorici.

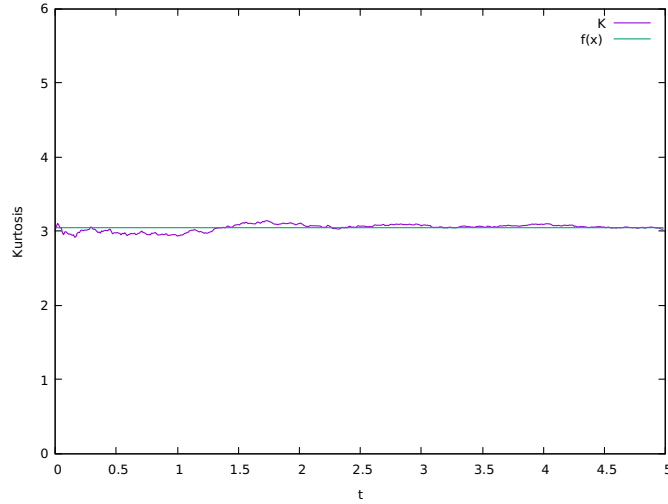


Figura 3.8: Kurtosi (adimensionale) in funzione di t , $[t]=s$.

L'analisi prosegue con una seconda simulazione numerica, considerando D che varia nel tempo, in cui si è utilizzato il 'trucco' di implementazione discusso prima (il codice è allegato in appendice). La condizione iniziale per x è uguale alla simulazione precedente, mentre quella per y è presa casualmente, ad ogni cammino, da una distribuzione di Boltzmann normalizzata, del tipo

$$f(y) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-y^2} \quad (3.16)$$

Analogamente a prima, vengono generate 10000 traiettorie e per 500 tempi t si sono prese 10000 posizioni $x(t)$, per ogni istante t fissato. Le posizioni sono state elevate al quadrato e per ogni t , si è calcolata la media.

Nella figura (3.9) sono plottati il MSD $\langle x^2 \rangle$ in funzione di t . In viola sempre i dati ottenuti dalle simulazioni, mentre la funzione $f(x)$ è del tipo (3.12).

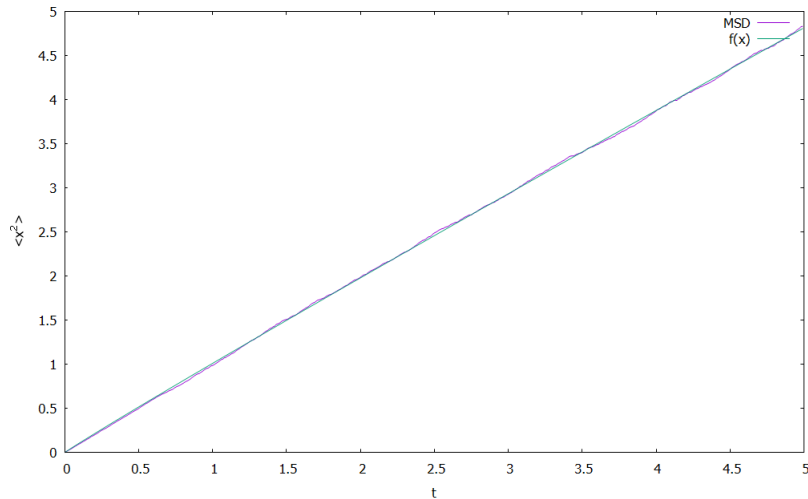


Figura 3.9: Andamento del MSD $\langle x^2 \rangle = m^2$ in funzione di $[t]=s$.

Il programma di fit utilizzato assegna ai parametri a e b i seguenti valori.

$$a = 1.0108 \pm 0.0009 \quad b = 0.9699 \pm 0.0007 \quad (3.17)$$

Il MSD ha quindi crescita lineare nel tempo, come previsto in (3.1). In tal caso, ricordando che la dimensione spaziale è $d=1$, possiamo considerare $D = \frac{1}{2} \frac{m^2}{s}$ (si veda la sezione 'processo di Ornstein-Uhlenbeck').

Dunque l'andamento (3.18) è pienamente rispettato.

$$\langle x^2 \rangle = t \quad (3.18)$$

In seguito si sono fissati i medesimi tre istanti di prima, $t=0,1s$, $t=1s$ e $t=5s$ (per ogni istante si hanno sempre 10000 posizioni) e facendo l'istogramma di tali posizioni si ottiene quello riportato in seguito.

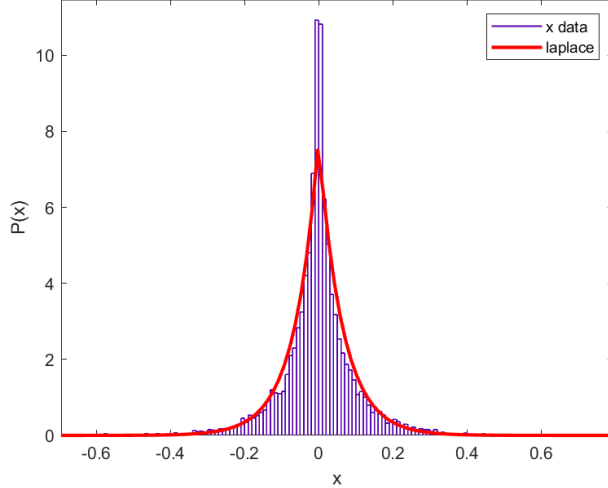


Figura 3.10: Iistogramma delle 10000 posizioni a $t=0,1s$ fissato

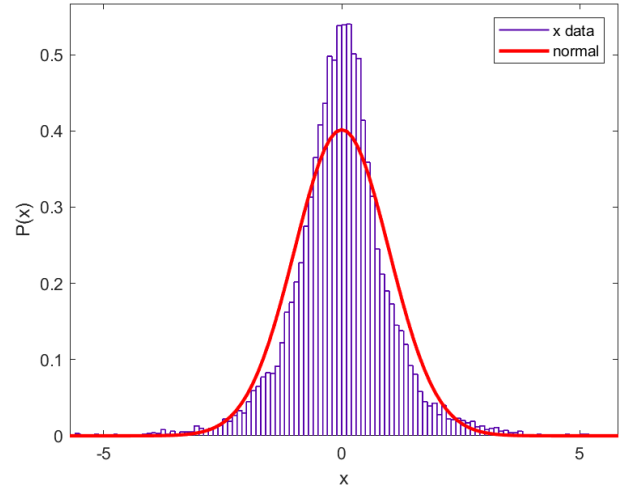


Figura 3.11: Iistogramma delle 10000 posizioni a $t=1s$ fissato

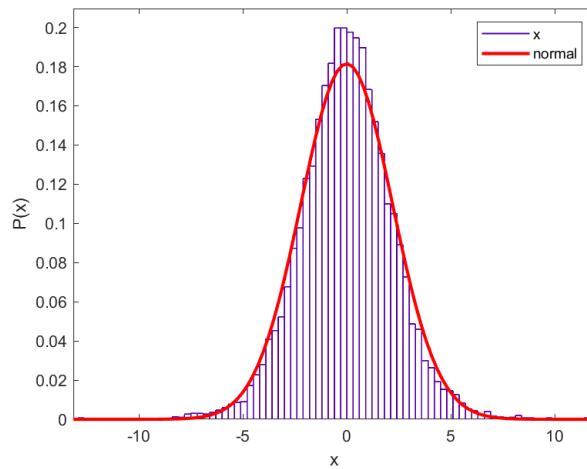


Figura 3.12: Iistogramma delle 10000 posizioni a $t=5s$ fissato

Dalle figure (3.11) (3.10) (3.9) si vede che a $t=5s$ il profilo della densità di probabilità è normale, a $t=1s$ si ha un 'crossover' tra andamento leptocurtico ($K>3$) e gaussiano, mentre per $t=0,1s$ si ha l'andamento esponenziale visto in (3.3).

3.3 Processo di Ornstein-Uhlenbeck

In questa sezione si dà una spiegazione della scelta $D = \frac{1}{2} \frac{m^2}{s}$, che giustifica i risultati ottenuti in (3.17). L'equazione (3.6) corrisponde al moto di y in un potenziale armonico. Scegliendo la condizione iniziale $y(0)=0$, la soluzione dell'equazione differenziale è:

$$y(t) = \int_0^t \eta(t') e^{-(t-t')} dt' \quad (3.19)$$

La funzione di autocorrelazione associata è

$$\langle y(t_1)y(t_2) \rangle = e^{-(t_1+t_2)} \times \int_0^{t_1} dt'_1 \int_0^{t_2} dt'_2 \langle \eta(t'_1)\eta(t'_2) \rangle e^{(t'_1+t'_2)} = \frac{1}{2}(e^{-|t_2-t_1|} - e^{-(t_2+t_1)}) \quad (3.20)$$

Per tempi lunghi $t_1 + t_2 \rightarrow \infty$ abbiamo

$$\langle y(t_1)y(t_2) \rangle \sim \frac{1}{2}e^{-|t_2-t_1|} \quad (3.21)$$

quindi la varianza stazionaria è

$$\langle y^2(t) \rangle = \langle D \rangle_{st} = \frac{1}{2} \quad (3.22)$$

3.4 Approccio Superstatistico

Nella seguente sezione viene data una giustificazione teorica a ciò che si è ottenuto nelle simulazioni, mediante il cosiddetto 'Approccio Superstatistico'[4]. In generale in un ambiente non omogeneo, si hanno diverse regioni ($i=1,2,\dots,n$) caratterizzate da diversa diffusività (D_1, D_2, \dots, D_n). Ogni particella che diffonde della regione i -esima avrà PDF

$$P_i(x, t) = \frac{1}{(4\pi D_i t)^{1/2}} e^{-\frac{x^2}{4D_i t}} \quad (3.23)$$

Per ottenere la PDF totale dovremo integrare su tutto lo spazio, ovvero su tutte le regioni con diversa diffusività, ottenendo

$$P(x, t) = \int_0^{+\infty} p_D(D) P_i(x, t) dD \quad (3.24)$$

Dove $p_D(D)$ è la pdf del coefficiente di diffusione data da

$$p_D(D) = \frac{1}{\sqrt{\pi D}} e^{-D} \quad (3.25)$$

Svolgendo l'integrale otteniamo

$$P(x, t) = \frac{1}{\pi\sqrt{t}} K_0\left(\frac{|x|}{\sqrt{t}}\right) \quad (3.26)$$

dove $K_n(x)$ sono le funzioni modificate di Bessel del secondo tipo che, da definizione, hanno l'andamento in figura (3.13); in particolare $K_0(x) \sim e^{-x}$.

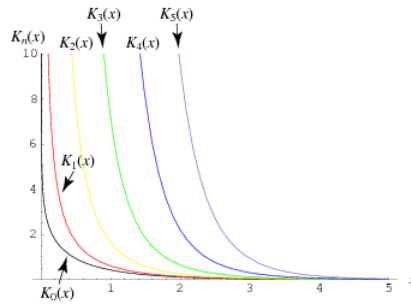


Figura 3.13

Dunque è giustificato l'andamento esponenziale della densità di probabilità, ottenuto a partire dalle simulazioni, in figura (3.10), per l'istante $t=0,1s$. Tuttavia, per istanti successivi l'andamento della pdf non rimane esponenziale, ma converge verso una distribuzione normale (figure (3.11) e (3.12)), secondo quanto previsto dalla dinamica diffusiva browniana. Questo si osserva perchè il sistema, con l'evoluzione temporale, non può più essere considerato come suddiviso in diverse regioni con diversa diffusività (vengono a meno le ipotesi iniziali di questa sezione).

3.5 Generazione di rumore

In questa sezione si chiarisce come sono state generate le componenti casuali che appaiono nelle equazioni di Langevin (3.4) e (3.6). Come si è detto, tali componenti rappresentano rumore gaussiano. Il punto di partenza è la generazione di numeri casuali dalla distribuzione uniforme nell'intervallo $[0,1]$. Per fare questo si è implementato il Linear Congruential generator (LCG) [5]: si parte da un seme iniziale x_0 , che è un intero tale che $0 \leq x_0 < m$, con m intero. L'algoritmo è

$$x_{n+1} = ax_n + c \quad (3.27)$$

Dove a e c sono parametri interi che vengono scelti (la scelta migliore è data dai parametri di Park-Miller) e tali che $0 \leq a, c < m$. Inoltre $0 < x_n < m$. La sequenza di numeri casuali descritti dalla pdf uniforme è

$$r_i = \frac{x_i}{m} \quad i = 1 \dots m \quad (3.28)$$

Ora per campionare numeri dalla distribuzione normale[6] (Gaussiana con media zero e varianza uno) si utilizza il metodo di Box-Müller: si generano due numeri casuali r_1 e r_2 come sopra e

$$z_1 = \cos(2\pi r_2) \sqrt{-2\ln(r_1)} \quad z_2 = \sin(2\pi r_2) \sqrt{-2\ln(r_1)} \quad (3.29)$$

z_1 e z_2 sono distribuite secondo la distribuzione normale (saranno le componenti casuali cercate).

Conclusioni

Le simulazioni, basate sul processo di Ornstein-Uhlenbeck, hanno confermato i risultati teorici sviluppati dall'approccio Superstatistico, comprovando quanto è stato osservato sperimentalmente. Tuttavia è doveroso considerare che, per tempi lunghi, gli esperimenti non consentono talvolta di osservare la statistica gaussiana che teoricamente ci si aspetta, a causa di limiti sperimentali. L'argomento rimane aperto per sviluppi futuri.

Riferimenti bibliografici

- [1] A.P.Philipse *Notes on Brownian Motion* Auteursrechten voorbehouden, August 2011
- [2] P.M.Chaikin, T.C.Lubensky *Principles of condensed matter physics* chapter. 7.4.1 Cambridge University Press, 1995
- [3] L. Sjögren *Lecture notes Stochastic processes* chapter 6
- [4] A.V. Chechkin, F.Seno, R.Metzler, I.M. Sokolov *Browinan yet Non-Gaussian Diffusion: From Superstatistic to Subordination of Diffusing Diffusivities* Physical Review X **7**,021002 (2017)
- [5] Stickler & Schachinger - chapter 12: sections 12.1, 12.2
- [6] Stickler & Schachinger - chapter 13: sections 13.1, 13.2, 13.3
- [7] B.Wang, J.Kuo, S.C.Bae, S.Granick *When Brownian diffusion is not Gaussian* Nature materials **11**,6 June 2012
- [8] S. Stylianidou, N.J. Kuwada, P.A. Wiggins *Cytoplasmic Dynamics Reveals Two Modes of Nucleoid-Dependent Mobility*, Biophys. J. **107**,2684 (2014)
- [9] S. Hapca, J.W. Crawford, and I.M. Young, *Anomalous Diffusion of Heterogeneous Populations Characterized by Normal Diffusion at the Individual Level*, J.R. Soc. Interface **6**, 111 (2009)

Appendice

Programma relativo a D=1

```
#include <math.h>
#include <stdio.h>
#define MAX 1000000
#define PI (4.0L*atan(1.0L))
double x_new[MAX],x_old[MAX];
double z_new[MAX],z_old[MAX];
double L,D,x0,z0,N,N1,dx,xi,dz,a,zi,dt,t_end,tn;
int n_steps,n,i,C;
int iran;
int IA,IM;
double k,kt,k1,k2;
double kj1,kj2,kj,r,s,u;
double ran0(long *idum);
long idum;
int j;
double xav = 0.0L;
double sig = 1.0L;
double box_Muller();
FILE *fp;
void iterate();
void update(double x1[MAX], double x0[MAX],double z1[MAX] , double z0[MAX]);
void init();
void print_x(double x[MAX]);
void print_z(double z[MAX]);
void main()
{
    init();
    iterate();
    fp = fopen("sample_bm.dat","w");
    for(j=0;j<N;j++){
        box_Muller();
        fprintf(fp,"%d %e %e\n", j, k1, k2);
    }
    fclose(fp);
}
double box_Muller(){
    double f1,f2;
    kj1 = ran0(&idum);
    kj2 = ran0(&idum);
    f1 = sig*sqrt(-2.0L*PI*kj1));
    f2 = 2.0L*PI*kj2;
    k1 = xav + f1*cos(f2);
    k2 = xav + f1*sin(f2);
    return k1;
}
#define AM (1.0L/IM)
double ran0(long *idum)
{
    double ans;
    *idum=(IA*( *idum))%IM;
    ans=AM*( *idum);
    return ans;
}
#undef IA
#undef IM
#undef AM
void iterate()
{
    fp = fopen("result.ods","w");
    n=0;
    while(n<n_steps){
        print_x(x_old);
        update(x_new,x_old,z_new,z_old);
        n++;
        print_x(x_new);
        update(x_old,x_new,z_old,z_new);
        n++;
    }
    fclose(fp);
    return;
}
void update(double x1[MAX], double x0[MAX],double z1[MAX] , double z0[MAX]){
    for(i=1;i<N;i++){
        double a = box_Muller();
        x1[i] = x0[i] + sqrt(2.0L*dt) * a; /* x algorithm */
    }
    return;
}
void init()
{
    L = 1.0L;
    D = 1.0L;
    x0 = 0L;
    dt=0.01L;
    N = 10001;
    N1 = N + 1;
    dx = L/N;
    dz = L/N;
    fp = fopen("result.ods", "w");
    for (i=0; i < N1; ++i) {
        xi = i*dt;
        fprintf(fp, "%e \n", xi);
    }
    printf("Number of samples to be generated -> ");
    scanf("%d",&C);
    printf("initial seed for random number generator -> ");
    scanf("%ld",&idum);
    IA = 16807;
```

```
IM = 2147483647;
if (idum>=IM) idum = IM - 1;
if (N>1000000) N = 1000000;
fclose(fp);
return;
}
void print_x(double x[MAX]){
    fprintf(fp,"%f\t",n*dt);
    for(i=0;i<N1;i++) fprintf(fp,"%f\t",x[i]);
    fprintf(fp,"\n");
    return;
}
void print_z(double z[MAX]){
    fprintf(fp,"%f\t",n*dt);
    for(i=0;i<N1;i++) fprintf(fp,"%f\t",z[i]);
    fprintf(fp,"\n");
    return;
}
}
```

Programma relativo a D(t)

```
#include <math.h>
#include <stdio.h>
#define MAX 1000000
#define PI (4.0L*atan(1.0L))
double box_Muller(double mean, double std);
double ran0(long *idum);
void print_x(FILE *fp, double *x);
void update(double *x1, double *x0, double *z1, double *z0);
long idum = 672; //random generator seed
double x_new[MAX], x_old[MAX];
double z_new[MAX], z_old[MAX];
int N;
int n; //current time step
int n_steps; //number of time steps
double dt; //time discretization interval
double box_Muller(double mean, double std){
    double kj1, kj2, k1;
    double f1,f2; // variables used to reduce computations
    kj1 = ran0(&idum); // f1 = sig*sqrt(-2.0L*log(ran0(&idum)))
    kj2 = ran0(&idum);
    f1 = std*sqrt(-2.0L*log(kj1)); // reduce computations
    f2 = 2.0L*PI*kj2; // -> no need of using x11,x12
    k1 = mean + f1*cos(f2);
    return k1;
}
double ran0(long *idum)
{
    double ans;
    long long IA = 16807; // park-miller
    long long IM = 2147483647; // park-miller
    if (*idum>=IM) *idum = IM - 1; // check on the initial seed
    *idum=(IA*( *idum))%IM; // update idum
    ans=(1.0L/IM)*( *idum); // Convert idum to a floating result.
    return ans;
}
int main(void) {
    dt = 0.01L;
    N = 1000;
    n_steps = 500;
    for (int i = 0; i < N; ++i) {
        x_old[i] = 0;
        x_new[i] = 0;
        z_new[i] = 0;
        double d = box_Muller(0, 1.0L/sqrt(2.0L));
        z_old[i] = d;
    }
    n = 0;
    FILE *fp = fopen("bol.ods", "w");
    while (n < n_steps) {
        print_x(fp, x_old);
        update(x_new, x_old, z_new, z_old);
        n++;
        print_x(fp, x_new);
        update(x_old, x_new, z_old, z_new);
        n++;
    }
    fclose(fp);
    return 0;
}
void update(double *x1, double *x0, double *z1, double *z0) {
    for (int i = 0; i < N; ++i) {
        double a = box_Muller(0, 1);
        x1[i] = x0[i] + sqrt(2.0L*z0[i]*z0[i]*dt) * a; /* x algorithm */
        double b = box_Muller(0, 1);
        z1[i] = z0[i] - z0[i]*dt + sqrt(dt) * b; /* z algorithm */
    }
    void print_x(FILE *fp, double *x) {
        fprintf(fp, "%f\t", n*dt);
        for (int i = 0; i < N; ++i) {
            fprintf(fp, "%f\t", x[i]);
        }
        fprintf(fp, "\n");
        return;
    }
}
```