

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.
DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA
CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN FISICA

LIMITI DIFFUSIVI DELLA MASTER EQUATION

Relatore: Dott. **Fabio Sattin**
Correlatore: Prof. **Luca Salasnich**

Laureando: **Andrea Bonato**
Matricola: **1028974**

Anno accademico: 2014/2015

Introduzione

In letteratura esistono due equazioni che descrivono un processo di diffusione: l'equazione di Fick-Fourier e l'equazione di Fokker-Planck. Queste due equazioni, equivalenti nel caso di diffusione in un sistema omogeneo, sono di fatto differenti in un sistema non omogeneo.

La Master Equation è un'equazione integro-differenziale che permette di descrivere in maniera molto generale sistemi governati da leggi stocastiche. Nel contesto della diffusione in un sistema non omogeneo, il suo limite per grandi lunghezze d'onda, anche detto diffusivo, è l'equazione differenziale alle derivate parziali che descrive il processo considerato. Lo scopo della tesi è mostrare come il limite per grandi lunghezze d'onda della Master Equation, cioè l'equazione di diffusione del processo in esame, non sia unicamente l'equazione di Fokker-Planck, come si suppone usualmente, bensì dipenda dal particolare sistema e sia piuttosto una famiglia di equazioni differenziali alle derivate parziali che contiene sia l'equazione di Fick-Fourier sia quella di Fokker-Planck.

Nel primo e nel secondo capitolo si riassumono le principali idee storiche che hanno portato all'associazione delle equazioni di Fick-Fourier e di Fokker-Planck al fenomeno della diffusione e si discute della loro natura nel caso in cui la diffusione che descrivono non sia omogenea; nel terzo capitolo si disquisisce sui limiti diffusivi della Master Equation; nel quarto si propone un esempio numerico e infine, nell'appendice A, si includono le derivazioni matematiche della Master Equation e dell'equazione di Fokker-Planck.

Capitolo 1

Cenni sulla storia della diffusione

Il primo scienziato che studiò sistematicamente il fenomeno della diffusione fu il chimico Thomas Graham. Tra il 1828 e il 1833, Graham osservò che, quando entrano in contatto in un contenitore, due gas di natura differente non si posizionano in accordo alla loro densità, ossia quello più pesante sotto a quello più leggero, ma si diffondono, spontaneamente, uno nell'altro e in tale stato rimangono per tutti i tempi [2]. Il chimico scozzese non si limitò allo studio della diffusione nei gas, ma investigò ulteriormente il fenomeno osservando, ad esempio, la diffusione di sali in acqua e non solo da un punto di vista qualitativo: effettuò una prima misura sperimentale di un coefficiente di diffusione [3], il cui significato, tuttavia, fu stabilito solamente nel 1855 da Adolf Fick.

La legge fondamentale della diffusione che Adolf Fick propose è il riadattamento di quella che Joseph Fourier formulò nell'ambito della conduzione del calore. Lo studio pre-Fourier più famoso sulla conduzione, ossia il processo di trasferimento del calore nei solidi, è quello che effettuò Jean Baptiste Biot nel 1804 riguardo una sottile sbarra di metallo scaldata ad un estremo. All'epoca, la natura del calore era ancora una questione di dibattito. Vigevano due principali correnti di pensiero: alcuni pensavano che il calore fosse la manifestazione di vibrazioni molecolari, altri che fosse un fluido permeante la materia [5]; indipendentemente da ciò, l'unica manifestazione fisica osservabile del calore era la temperatura, misurabile grazie all'invenzione di Gabriel Daniel Fahrenheit del termometro, perfezionata nell'anno 1714 [5]. Era inoltre noto, dagli esperimenti di calorimetria di Antoine Laurent Lavoisier e Pierre Simon Laplace, che un materiale che accumula una certa quantità di calore fornitogli manifesta un cambiamento di temperatura, che dipende dalla massa e dal tipo di materiale [7]. Con l'ausilio di vari termometri, misurando la variazione della distribuzione della temperatura della sbarra, Biot osservò che il calore, della cui natura non si interessò, si trasmette con velocità finita da un estremo all'altro della sbarra ed è anche disperso nell'atmosfera nella direzione trasversa a quella di conduzione

[6]. Ogni elemento infinitesimo della sbarra è pensato come un contenitore che contiene e scambia calore con gli elementi vicini. Biot credeva nell'interazione a distanza, per cui suppose che la temperatura in un punto del solido dipendesse dalla temperatura di tutti i punti (gli elementi di volume) nelle vicinanze. Partendo dal lavoro di Biot, nel 1807 Fourier, formulando la conduzione del calore matematicamente e supponendo, al contrario del suo predecessore, che un elemento di volume potesse interagire solo con quelli nelle sue immediate vicinanze, giunse alla legge

$$c \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k \nabla T). \quad (1.1)$$

k è detta conducibilità termica, T è la temperatura e c è il calore specifico e, come k , dipende dal particolare conduttore [8]. Fisicamente, l'equazione esprime la conservazione del calore all'interno del dominio in cui esso fluisce e stabilisce che la corrente di temperatura in un punto del mezzo di trasporto è diretta nella direzione opposta rispetto a quella del gradiente di T nello stesso punto, cioè verso regioni a temperatura minore.

Fick, basandosi sui risultati sperimentali di Graham, osservò come il meccanismo di propagazione del calore in un solido, studiato e formalizzato da Biot e Fourier, fosse simile a quello della diffusione: la concentrazione e il flusso del soluto sono paragonabili, rispettivamente, alla temperatura e al flusso di calore nella conduzione; dunque pensò che la diffusione potesse essere descritta matematicamente nello stesso formalismo dell'equazione di Fourier (1.1). Postulò allora che il flusso di materia fosse proporzionale al gradiente della sua concentrazione, denotata con f , tramite la costante k , il coefficiente di diffusione; in formule, si ha che la corrente di materia è $j_f = -k \nabla f$. L'equazione di Fick, dunque, è

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \nabla(k \nabla f). \quad (1.2)$$

Successivamente, Fick riuscì a testare con successo la sua formula nel contesto della diffusione di sale in acqua [4].

All'epoca, gli studi di Graham e Fick erano limitati, per ovvi motivi di semplicità sperimentale, ai fluidi; il primo che ottenne dei risultati quantitativi per quanto riguarda la diffusione nei solidi fu William Chandler Roberts-Austen, che, negli ultimi anni dell'Ottocento, misurò a quattro diverse temperature i coefficienti per l'interdiffusione solida dell'oro nel ferro, con risultati comparabili a quelli ottenibili con tecniche moderne [9].

Storicamente associata al fenomeno della diffusione è anche l'equazione di Fokker-Planck, che è un'equazione differenziale per processi stocastici¹. Il primo utilizzo di tale equazione² fu proprio nel contesto della diffusione ed ha origine nell'osservazione del moto Browniano, che ha nella diffusione la propria manifestazione macroscopica.

Il botanico Robert Brown, nel 1827, fu il primo ad osservare e descrivere in modo dettagliato il moto Browniano, studiando prima granelli di polline e poi

¹Si consulti, per le definizioni necessarie e per la derivazione dell'equazione, l'appendice A.

²Adriaan Fokker nel 1915 e Max Planck nel 1917.

di materia sia organica che inorganica, in sospensione acquosa [11]. Nelle parole di Brown [11]:

“Matter is composed of small particles that exhibit a rapid irregular motion having its origin in the particles themselves and not in the surrounding fluid”.

Qualitativamente, riassumendo i risultati dei dettagliati esperimenti del fisico francese Louis Georges Gouy, le particelle Browniane si muovono senza fermarsi, indipendentemente l’una dall’altra, lungo traiettorie apparentemente imprevedibili che non dipendono dalla composizione e dalla densità delle particelle stesse [12].

Albert Einstein, nel 1905, diede una spiegazione del moto Browniano sulla base della teoria cinetica della materia.

Se una particella Browniana in un fluido collide con una molecola del mezzo di diffusione stesso, la sua velocità cambia. Tuttavia, se la particella è in equilibrio termico con il fluido, la sua energia cinetica rimane in media costante. Secondo Einstein, allora, l’effetto cumulativo delle collisioni è un salto della particella in una posizione casuale. Dunque, in un fluido, una particella Browniana esegue una cosiddetta passeggiata aleatoria (random walk).

Si supponga, allora, che le particelle che si diffondono in un certo materiale si muovano nel modo descritto da Einstein.

Tenendo presente la natura statistica di tale moto, se si assume che ogni particella di Brown esegua un moto indipendente da quello delle altre e che tale moto abbia memoria temporale breve, cioè sia Markoviano, allora la densità delle particelle diffuse, $f(x, t)$, deve soddisfare l’equazione di Fokker-Planck³

$$\frac{\partial f}{\partial t}(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} [V(x)f(x, t)] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} [D(x)f(x, t)], \quad (\text{A.16})$$

dove V e D sono, in generale, due funzioni del tempo e dello spazio chiamate rispettivamente coefficiente di drift e coefficiente di diffusione.

Da citare, in tale contesto, è il lavoro di Jean Perrin che, seguendo il moto di piccole particelle in sospensione in un liquido, riuscì a verificare che lo spostamento medio di una particella dalla sua posizione iniziale obbedisce proprio alle leggi statistiche predette dalla teoria di Einstein, pubblicando i risultati nel 1913 [13].

³Si consulti l’appendice A.

Capitolo 2

Diffusione in un sistema non omogeneo

Nel primo capitolo si è visto che, per quanto riguarda un processo di diffusione, esistono due versioni della corrente j_f della densità f delle particelle diffuse, una contenuta nell'equazione di Fick-Fourier (1.2), cioè

$$j_f = -D\nabla f, \quad (2.1)$$

l'altra nell'equazione di Fokker-Planck (A.16), data da

$$j_f = -\nabla(Df) + Vf. \quad (2.2)$$

Per quanto riguarda quest'ultima corrente, in particolare, come mostrato nell'appendice A, si ha che V e D , i coefficienti di drift e di diffusione, sono legati a P , la probabilità di transizione da y in x all'istante t di una particella diffusa che esegue una passeggiata aleatoria, da

$$V(x, t) = \frac{1}{\tau} \int \Delta P(\Delta, x, t) d\Delta, \quad (2.3)$$

$$D(x, t) = \frac{1}{\tau} \int \frac{\Delta^2}{2} P(\Delta, x, t) d\Delta, \quad (2.4)$$

dove si è indicato $\Delta := x - y$.

In questo capitolo si vuole mostrare come queste due correnti siano di fatto differenti nel caso della diffusione in un sistema non omogeneo. Si considereranno d'ora in avanti, per semplicità, solo sistemi unidimensionali; conviene allora osservare esplicitamente che l'equazione di Fick-Fourier (1.2), nel caso unidimensionale, è

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial f}{\partial x} \right). \quad (2.5)$$

Dal punto di vista della teoria di Einstein, supporre che il mezzo di diffusione sia omogeneo significa supporre che la probabilità di transizione da un punto x ad un punto y del mezzo sia invariante per traslazioni spaziali e dunque dipenda dalle due posizioni solo tramite la loro differenza.

Osservando le Eq. (2.3) e Eq. (2.4) si vede allora che nella Eq. (2.2) l'omogeneità si manifesta macroscopicamente tramite l'indipendenza di V e D dalla posizione. D'altro canto, il significato della Eq. (2.1) è lo stesso dell'equazione di Fourier (1.1), su cui essa si basa: le particelle si diffondono verso regioni a minor concentrazione. Un'estensione naturale della Eq. (2.1) al caso non omogeneo si può effettuare, dunque, richiedendo una dipendenza non banale di D dalla posizione (esplicita o anche implicita).

Nel caso in cui il mezzo di propagazione sia omogeneo, dunque, il primo termine della corrente di Fokker-Planck (2.2) coincide con la corrente di Fick-Fourier (2.1). Se la probabilità di transizione è anche invariante per riflessioni, cioè

$$P(x - y) = P(y - x), \tag{2.6}$$

allora V si annulla; in tal caso, l'equazione di Fokker-Planck (A.16) diventa

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial^2(Df)}{\partial x^2}. \tag{2.7}$$

Assumendo valida quest'ultima proprietà (unbiased random walk), la Eq. (2.1) è quindi da considerarsi equivalente alla Eq. (2.2).

Se, invece, il sistema non è omogeneo, D dipende in modo non banale dalla posizione e il primo termine della Eq. (2.2), dunque, è $-D\partial_x f - f\partial_x D$; anche assumendo V nullo¹, non si può più pensare la Eq. (2.1) equivalente alla Eq. (2.2).

Da quanto evidenziato nel primo capitolo, la natura storica dell'equazione di Fick-Fourier è fenomenologica. Una domanda che nasce spontaneamente è allora se quest'ultima equazione sia, in qualche modo, prevista come possibile equazione della diffusione non omogenea nella teoria statistica di Einstein.

¹Si può ad esempio supporre che la probabilità di transizione dipenda dal punto di partenza x e dalla distanza tra il punto di arrivo y e x stesso: $P(y-x, x)$, ma in modo che $P(y-x, x) = P(x-y, x)$.

Capitolo 3

Limiti diffusivi della Master Equation

La Master Equation (A.10), in questo contesto, è l'equazione di bilancio cui deve soddisfare la densità f delle particelle diffuse in un generico sistema ed è uno strumento che, tenendo conto delle ipotesi statistiche che si fanno sul random walk delle particelle, permette una modellizzazione molto generica di un processo di diffusione. Essa è un'equazione integro-differenziale difficile da risolvere direttamente, per cui spesso se ne considerano i limiti per grandi lunghezze d'onda, anche detti diffusivi, che sono equazioni differenziali alle derivate parziali, matematicamente più semplici di quelle di partenza.

I limiti per grandi lunghezze d'onda sono quelli che si ottengono assumendo che la probabilità di transizione sia non nulla solo per piccoli salti, cioè supponendo che la scala spaziale del processo di diffusione sia molto più piccola del profilo di equilibrio del sistema. Nell'appendice A è stata derivata l'equazione di Fokker-Planck (A.16) come limite diffusivo della Master Equation (A.10), che è dunque un'equazione più generale della prima. Usualmente, come ad esempio nell'articolo "The foundations of diffusion revisited" di van Milligen *et al* [16], l'equazione di Fokker-Planck (A.16) viene privilegiata a priori come limite diffusivo naturale della Master Equation (A.10). In sostanza, si suppone che le ipotesi da imporre per derivare la prima equazione dalla seconda siano generali e si propone l'equazione di Fokker-Planck (A.16) come unico limite per grandi lunghezze d'onda. Nei primi due capitoli, tuttavia, si è sottolineato come esista almeno un'altra equazione differenziale, diversa da quella di Fokker-Planck (A.16), che si propone come equazione di diffusione per un sistema non omogeneo, ossia quella di Fick-Fourier (2.5), che ha, comunque, basi fenomenologiche. In questo capitolo si vuole mostrare come, effettivamente, i limiti diffusivi della Master Equation (A.10) non si riducano alla sola equazione di Fokker-Planck (A.16), ma siano, in realtà, una famiglia di equazioni differenziali alle derivate parziali, che comprende, tra le altre, l'equazione di Fokker-Planck (A.16) e quella di Fick-Fourier (2.5).

Le ipotesi che sono state imposte, nell'appendice A, per derivare l'equazione di Fokker-Planck (A.16) dalla Master Equation (A.10) sono due:

- che la diffusione sia locale, ipotesi espressa tramite due approssimazioni con espansioni in serie arrestate ad un ordine opportuno,
- che $P(x, y)$, la probabilità di transizione di una particella dal punto y al punto x , dipenda dalla lunghezza del salto, $x - y$ e dal punto di partenza, cioè

$$P = P(x - y, y). \quad (\text{A.11})$$

La prima ipotesi è la proprietà di cui gode, per definizione, un limite per grandi lunghezze d'onda della Master Equation (A.10); la seconda è un'ipotesi che si può formulare ricordando che P , nel caso della diffusione in un sistema omogeneo, deve essere invariante per traslazioni e quindi della forma $P(x - y)$. Infatti, per negazione, nel caso di diffusione in un sistema non omogeneo, P non può dipendere solo da $x - y$ e quindi, in tale contesto, è semplice ipotizzare che P dipenda dalla lunghezza e, ad esempio, dal punto di partenza del salto, come nella (A.11).

Se da una parte è chiaro che, considerando termini di ordine superiore negli sviluppi in serie utilizzati nella sua derivazione, si otterrebbero delle correzioni all'equazione di Fokker-Planck (A.16), dall'altra il fatto che nella (A.11) P dipenda, oltre che da $x - y$, esclusivamente dalla posizione iniziale non è giustificata a priori e sembra quindi modificabile; anche per chiarire questo punto, nel prossimo capitolo verrà proposto un esempio numerico di diffusione non omogenea in cui la (A.11) non è valida.

Allargando leggermente tale ipotesi, si giunge ad una famiglia di limiti diffusivi della Master Equation che include l'equazione di Fokker-Planck (A.16), così come quella di Fick-Fourier (2.5). Si supponga, cioè, che

$$P = P(x - y, \bar{x}), \quad (\text{3.1})$$

dove $\bar{x} = (1 - \alpha)y + \alpha x$, dove $0 \leq \alpha \leq 1$, cioè che P dipenda dalla lunghezza del salto e da un punto compreso tra y e x . La Master Equation per f , la densità delle particelle diffuse in un certo sistema, è¹

$$\frac{\partial f}{\partial t}(x, t) = -\frac{f(x, t)}{\tau} + \frac{1}{\tau} \int P(x|y)f(y, t)dy. \quad (\text{A.10})$$

Essa si scrive, in questo caso, usando la notazione $\Delta := y - x$, come

$$\frac{\partial f}{\partial t}(x, t) = -\frac{f(x, t)}{\tau} + \frac{1}{\tau} \int P(-\Delta, x + (1 - \alpha)\Delta)f(x + \Delta, t)d\Delta. \quad (\text{3.2})$$

Tenendo presente che si stanno cercando i limiti diffusivi della Master Equation (A.10), usando lo stesso procedimento utilizzato nell'appendice A, cioè espandendo Pf in serie di potenze di Δ , si giunge a²

¹Per una derivazione rigorosa di tale equazione si veda l'appendice A.

²Per semplicità di notazione, a partire dalla Eq. (3.3) si omettono gli argomenti di f e P ; f e le sue derivate sono valutate in x e t , P e le sue derivate sono valutate in $-\Delta$ e x .

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = & -\frac{f}{\tau} + \frac{1}{\tau} \int P f d\Delta + \frac{1}{\tau} \int \Delta \left[\frac{\partial f}{\partial x} P + (1-\alpha) f \frac{\partial P}{\partial x} \right] d\Delta + \frac{1}{\tau} \int \frac{\Delta^2}{2} \left[P \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right. \\ & \left. + (1-\alpha)^2 f \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + 2(1-\alpha) \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial P}{\partial x} \right] d\Delta; \end{aligned} \quad (3.3)$$

approssimando, inoltre, P con il termine di ordine zero del suo sviluppo in potenze di Δ , si può supporre che

$$\int P(-\Delta, x) d\Delta = 1 \quad (\text{A.15})$$

e quindi elidere i primi due termini di destra.

Se $\alpha = 0$, la Eq. (3.3) diventa

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \int \Delta \left[\frac{\partial f}{\partial x} P + f \frac{\partial P}{\partial x} \right] d\Delta + \frac{1}{\tau} \int \frac{\Delta^2}{2} \left[P \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial P}{\partial x} + f \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \right] d\Delta \quad (3.4)$$

e, portando al di fuori degli integrali le derivate, si ottiene, come deve essere, visto che per $\alpha = 0$ si ha $\bar{x} = y$, l'equazione di Fokker-Planck

$$\frac{\partial f}{\partial t}(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} [V(x)f(x, t)] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} [D(x)f(x, t)]. \quad (\text{A.16})$$

Se $\alpha = \frac{1}{2}$, la Eq. (3.3) diventa invece

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \int \Delta \left[\frac{\partial f}{\partial x} P + \frac{1}{2} f \frac{\partial P}{\partial x} \right] d\Delta + \frac{1}{\tau} \int \frac{\Delta^2}{2} \left[P \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{1}{4} f \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \right] d\Delta. \quad (3.5)$$

Si osservi che l'approssimazione (A.15) prevede che

$$\int \Delta \frac{\partial P}{\partial x}(-\Delta, x) d\Delta = 0, \quad (3.6)$$

$$\int \frac{\Delta^2}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}(-\Delta, x) d\Delta = 0. \quad (3.7)$$

Dunque, usando la Eq. (3.6) e supponendo P invariante per riflessione, o meglio $P(-\Delta, x) = P(\Delta, x)$, il primo integrale della Eq. (3.5) si annulla e, usando la Eq. (3.7), la Eq. (3.5) diventa

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \int \frac{\Delta^2}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(P \frac{\partial f}{\partial x} \right) d\Delta = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial f}{\partial x} \right). \quad (3.8)$$

Quest'ultima è proprio l'equazione di Fick-Fourier (2.5) per la diffusione in un mezzo non omogeneo, che è dunque stata ricavata come limite fluido della Master Equation (A.10).

Per altri valori di α , infine, si ottengono equazioni differenti da quelle di Fick-Fourier (2.5) e di Fokker-Planck (A.16). Da osservare è che, se valgono le Eq. (3.5) e Eq. (3.6), la dipendenza da α della Eq. (3.3) sussiste solo nel coefficiente del prodotto della derivata spaziale di f per quella di P . Considerando ordini maggiori nello sviluppo di P , entrerebbe in gioco anche il termine proporzionale

alla derivata seconda di P , ma si avrebbe anche un nuovo termine aggiuntivo proporzionale ad f , dovuto al fatto che i primi due termini della Eq. (3.3) non si compenserebbero più esattamente.

La scelta $0 \leq \alpha \leq 1$ è stata fatta affinché la probabilità di transizione di una particella non dipenda da un punto che non giace sulla traiettoria percorsa durante la transizione. Bisogna, tuttavia, prestare particolare attenzione al caso $\alpha = 1$: con tale scelta, nella Eq. (3.2), P è funzione di $-\Delta$ e x , dunque non si potrebbe effettuare l'approssimazione (3.3) e i conti successivi non sarebbero validi. Dopotutto, ponendo $\alpha = 1$ nella Eq. (3.3), si ha

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \int \Delta \frac{\partial f}{\partial x} P d\Delta + \frac{1}{\tau} \int \frac{\Delta^2}{2} P \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} d\Delta, \quad (3.9)$$

che si riscrive come

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -V \frac{\partial f}{\partial x} + D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}. \quad (3.10)$$

Non si tratta di un'equazione di continuità, visto che descrive una diffusione in cui viene a mancare la conservazione della materia. Infatti, si consideri il caso in cui il sistema sia infinitamente esteso e quindi la concentrazione f e le sue derivate siano nulle ai bordi. f dovrebbe soddisfare, indipendentemente dalle condizioni iniziali,

$$\frac{\partial}{\partial t} \int f(x, t) dx = \frac{\partial N_{part}}{\partial t} = 0 \quad \forall t, \quad (3.11)$$

dove N_{part} è il numero totale di particelle diffuse; tuttavia, integrando per parti e imponendo le condizioni ai bordi, trascurando il termine convettivo, si ha

$$\int \frac{\partial f}{\partial t}(x, t) dx = \int D(x) \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(x, t) dx = \int \frac{\partial^2 D}{\partial x^2}(x) f(x, t) dx \quad (3.12)$$

e non ci sono condizioni all'infinito spaziale su f che assicurino che tale integrale sia sempre nullo. Basti pensare al caso in cui, all'istante iniziale t_0 , le particelle siano concentrate attorno a x_0 con $\frac{\partial^2 D}{\partial x^2}(x_0) > 0$: per il teorema della permanenza del segno, l'integrale (3.12) per $t = t_0$ sarebbe > 0 .

Capitolo 4

Un esempio numerico

Nel capitolo precedente si è visto che, a seconda delle particolari ipotesi imposte sulla dipendenza della probabilità di transizione dal punto di arrivo e dal punto di partenza del salto, la Master Equation (A.10) riproduce, come limite per grandi lunghezze d'onda, diverse equazioni di diffusione.

In questo capitolo si vuole proporre un esempio di come, effettivamente, per un processo di diffusione non omogenea si possa avere probabilità di transizione che dipende, oltre che dalla lunghezza del salto e dalla posizione iniziale, anche dalla posizione finale e verificare come l'equazione di Fick-Fourier (2.5), in accordo a quanto visto nel terzo capitolo, si appresti, in questo caso, a descrivere meglio il sistema rispetto a quella di Fokker-Planck (2.7).

Si consideri un sistema unidimensionale diviso in cellette. Si supponga che, ad ogni step temporale, una particella nella cella i -esima salti casualmente in una cella compresa tra la $[i - l(i)]$ -esima e la $[i + l(i)]$ -esima, dove $l(i)$ è la lunghezza massima del salto. l in generale dipende dalla posizione e deve essere ovunque molto minore del numero totale di celle, in modo tale che la diffusione possa essere considerata locale e che si possa quindi rimanere nell'ambito dei limiti diffusivi della Master Equation (A.10). Si consideri una particella che salta da i a j e i seguenti due casi:

- A. la cella di destinazione della particella è sempre aperta,
- B. la cella di destinazione può essere chiusa e se si verifica tale eventualità la particella torna indietro.

Se si definisce una acceptance rate, $a(i)$, che rappresenta la probabilità che la cella i -esima sia aperta, per il caso A, $a(i) = 1 \forall i$, per il caso B, $a(i) \neq 1$ e in generale dipende dalla posizione. Se l e a variano lentamente con la posizione, inoltre, si può definire un coefficiente di diffusione effettivo come¹

¹Si giunge alla conclusione che D sia proporzionale a $\left(\frac{l}{2}\right)^2 \cdot a$ a partire dalla definizione (A.18).

$$D(i) = 0.4 \cdot \left(\frac{l(i)}{2}\right)^2 a(i). \quad (4.1)$$

Si supponga, infine, che le pareti del sistema siano completamente riflettenti. Si propongono, di seguito, i risultati di una simulazione con $N_p = 10^5$ particelle, inizialmente localizzate nella cella centrale, che si diffondono seguendo le regole descritte sopra con

$$l(i) = 1 + 19 \cdot \frac{i-1}{N-1} \quad (4.2)$$

e, per il caso B,

$$a(i) = 0.1 + 0.8 \cdot \frac{i}{N}, \quad (4.3)$$

dove con $N = 2048$ si è indicato il numero totale di celle del sistema. Si osservi che supponendo, sia per il caso A che per il caso B, valida la Eq. (4.2), cioè che la lunghezza massima del salto dipenda in modo non banale dalla posizione, le diffusioni modellizzate sono non omogenee.

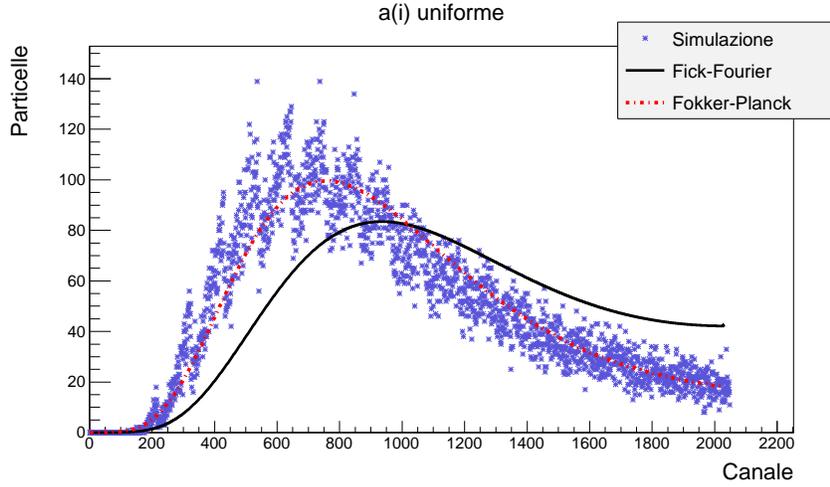


Figura 4.1: In punti blu, la distribuzione simulata delle particelle dopo 10^4 steps per il caso A; in linea continua nera e in linea tratteggiata rossa, rispettivamente, la soluzione numerica delle equazioni di Fick-Fourier (2.5) e di Fokker-Planck (2.7) per il caso A.

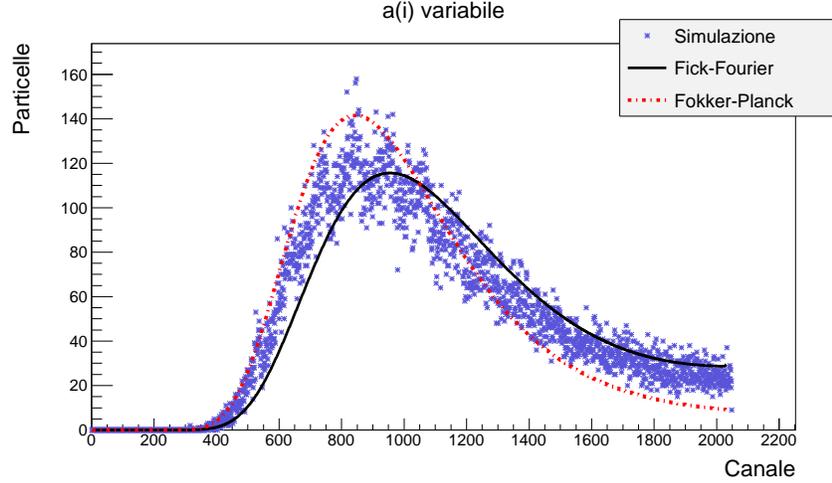


Figura 4.2: In punti blu, la distribuzione simulata delle particelle dopo 10^4 steps per il caso B; in linea continua nera e in linea tratteggiata rossa, rispettivamente, la soluzione numerica delle equazioni di Fick-Fourier (2.5) e di Fokker-Planck (2.7) per il caso B.

Per la soluzione numerica delle equazioni di Fick-Fourier (2.5) e di Fokker-Planck (2.7) nei casi A e B, che, assieme al risultato della simulazione, appaiono nelle figure 4.1 e 4.2, è stata intrapresa la procedura seguente. L'algoritmo utilizzato è quello di Crank-Nicolson che, per un'equazione del tipo $\frac{\partial f}{\partial t} = G\left(x, t, f, \frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)$, è

$$\frac{f_i^{n+1} - f_i^n}{\Delta t} = \frac{1}{2} (G_i^{n+1} + G_i^n), \quad (4.4)$$

dove gli indici in alto si riferiscono allo step temporale, quelli in basso alla posizione spaziale e Δt è il passo temporale.

Se f è la concentrazione delle particelle diffuse, entrambe le equazioni di Fick-Fourier e di Fokker-Planck, esplicitando le derivate spaziali, sono della forma

$$\frac{\partial f}{\partial t} = A(x)f + B(x)\frac{\partial f}{\partial x} + C(x)\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}; \quad (4.5)$$

la differenza tra i casi A e B è nella forma di A , B e C . Applicando l'algoritmo (4.4) alla Eq. (4.5) e approssimando le derivate spaziali con opportuni rapporti

incrementali, si ottiene un sistema lineare di equazioni che, risolto, permette di esplicitare f al tempo $n + 1$ in funzione di f al tempo n . Inoltre, per simulare la riflessione ai bordi, al fine di compensare l'overflow di particelle dal sistema, tenendo presente che l vale circa 20 in corrispondenza del bordo destro del sistema, è stata utilizzata una sorgente di particelle, per semplicità uniforme, nelle ultime 20 celle.

Nel caso A, supporre a uniforme significa assumere che la probabilità di transizione dipenda dalla lunghezza del salto e dalla posizione iniziale, mentre, nel caso B, la validità della Eq. (4.3) comporta che la probabilità di transizione dipenda anche dalla posizione finale. In base a tale osservazione, dunque, il risultato della simulazione è conforme a quanto mostrato nel capitolo precedente: qualitativamente, i dati simulati del caso A sono descritti molto meglio dalla soluzione dell'equazione di Fokker-Planck (2.7), nel senso che, al contrario di quella dell'equazione di Fick-Fourier (2.5), essa passa nella regione delimitata dalle fluttuazioni della concentrazione simulata. Dunque, quella di Fokker-Planck (2.7) è, per il caso A, un'equazione di diffusione più appropriata rispetto a quella di Fick-Fourier (2.5); viceversa vale per il caso B. Si nota anche che la differenza tra la qualità dell'interpolazione dei dati simulati con le soluzioni delle due equazioni è più marcata nella figura 4.1, cioè per il caso A; in questo senso, è da tenere presente che, in linea di principio, l'equazione della diffusione più appropriata per il caso B può corrispondere anche ad un $\alpha \neq \frac{1}{2}$ ($\alpha \neq 0$).

Capitolo 5

Conclusioni

Si è mostrato come, a seconda delle ipotesi statistiche imposte sul moto delle particelle coinvolte in un processo di diffusione non omogeneo, o meglio sulla probabilità di transizione di tali particelle, si ottenga, come limite diffusivo della Master Equation, un'appropriata equazione differenziale alle derivate parziali, che può spaziare dall'equazione di Fokker-Planck a quella di Fick-Fourier e che è da considerare l'equazione di diffusione del sistema in esame. In particolare, si è visto dunque che l'equazione di Fick-Fourier, le cui basi storiche, come emerge dal primo capitolo, sono di natura fenomenologica, è inquadrabile, al pari dell'equazione di Fokker-Planck, nel contesto della teoria statistica del moto Browniano.

Nella validità della teoria di Einstein, in conclusione, la Master Equation, direttamente o tramite i suoi limiti diffusivi, si presenta come uno strumento in grado di descrivere un generale processo di diffusione non omogeneo più approfonditamente rispetto alle sole equazioni di Fokker-Planck e di Fick-Fourier. Da tener presente è anche il fatto che le argomentazioni proposte riguardo il passaggio dalla Master Equation, che vale in generale, ad un'equazione di diffusione non si possono applicare al caso di diffusioni non locali. Alla luce di queste due osservazioni, un punto di interesse può essere se sia più conveniente, numericamente, risolvere direttamente la Master Equation oppure cercare il limite diffusivo appropriato per il sistema considerato con la metodologia proposta nel terzo capitolo e risolvere quest'ultimo, come fatto nel quarto capitolo.

Appendice A

Master Equation e Eq. di Fokker-Planck

A.1 Derivazione della Master Equation

Si definisce processo stocastico una famiglia ad un parametro (il tempo) $\xi(t)$ di variabili casuali reali che rappresenta una grandezza che varia con t in modo casuale.

Si consideri il processo stocastico $\xi(t)$ e si supponga che $\xi(t_1) = y_1$. Si considerino poi gli istanti $t_1 < t_2 < t_3$ e si supponga che $P_2(y_2, t_2|y_1, t_1)dy_2$ sia la probabilità condizionata da $\xi(t_1) = y_1$ che $\xi(t_2)$ caschi tra y_2 e $y_2 + dy_2$ e che $P_3(y_3, t_3|y_2, t_2; y_1, t_1)dy_3$ sia la probabilità condizionata da $\xi(t_1) = y_1$ e da $\xi(t_2) = y_2$ che $\xi(t_3)$ sia compreso tra y_3 e $y_3 + dy_3$. Chiaramente vale l'equazione

$$P_2(y_3, t_3|y_1, t_1) = \int P_2(y_2, t_2|y_1, t_1)P_3(y_3, t_3|y_2, t_2; y_1, t_1)dy_2. \quad (\text{A.1})$$

Se si suppone che il processo sia Markoviano, cioè con memoria temporale molto breve, allora

$$P_3(y_3, t_3|y_2, t_2; y_1, t_1) = P_2(y_3, t_3|y_2, t_2) \quad (\text{A.2})$$

e quindi

$$P_2(y_3, t_3|y_1, t_1) = \int P_2(y_2, t_2|y_1, t_1)P_2(y_3, t_3|y_2, t_2)dy_2 \quad (\text{A.3})$$

che è chiamata equazione integrale di Smoluchowski.

La Master Equation è un'altra forma di tale equazione.

Si consideri un processo stocastico Markoviano $\xi(t)$. Si supponga, per semplicità, che tale processo sia anche omogeneo nel tempo, cioè che $P_2(y_3, t_3|y_2, t_2)$ dipenda dagli istanti $t_2 < t_3$ solamente tramite la loro differenza $\tau' := t_3 - t_2$; si

può denotare, dunque, $P_2(y_3, t_3|y_2, t_2) := T_{\tau'}(y_3|y_2)$. Se si considera il limite di $T_{\tau'}(y_3|y_2)$ per $\tau' \rightarrow 0$, vale $T_0(y_3|y_2) = \delta(y_3 - y_2)$, visto che $\xi(t_2) = y_2$; quindi, lo sviluppo di $T_{\tau'}(y_3|y_2)$ in potenze di τ' arrestato al prim'ordine è

$$T_{\tau'}(y_3|y_2) = \delta(y_3 - y_2) + \tau'W(y_3|y_2) + \mathcal{O}(\tau'^2), \quad (\text{A.4})$$

dove $W(y_3|y_2)$ è la derivata di $T_{\tau'}(y_3|y_2)$ rispetto a τ' valutata per $\tau' = 0$, detta probabilità di transizione per unità di tempo. Se si vuole approssimare $T_{\tau'}(y_3|y_2)$ con il suo sviluppo al prim'ordine, il che è ragionevole visto che il processo considerato è Markoviano, bisogna però aggiungere un termine di normalizzazione in modo tale che $\int T_{\tau'}(y_3|y_2)dy_3 = 1$; quindi, in definitiva, si suppone che per τ' piccolo

$$T_{\tau'}(y_3|y_2) = (1 - \tau'\alpha_0)\delta(y_3 - y_2) + \tau'W(y_3|y_2), \quad (\text{A.5})$$

dove

$$\alpha_0(y_2) := \int W(y_3|y_2)dy_3. \quad (\text{A.6})$$

Se si inserisce la Eq. (A.5) nella Eq. (A.3) e se si chiama, $\tau := t_2 - t_1$, si ottiene

$$T_{\tau+\tau'}(y_3|y_1) = [1 - \alpha_0(y_3)\tau']T_{\tau}(y_3|y_1) + \tau' \int W(y_3|y_2)T_{\tau}(y_2|y_1)dy_2; \quad (\text{A.7})$$

dividendo entrambi i membri per τ' e passando al limite $\tau' \rightarrow 0$, ricordando la definizione di α_0 , si ottiene subito

$$\frac{\partial T_{\tau}}{\partial \tau}(y_3|y_1) = \int \{W(y_3|y_2)T_{\tau}(y_2|y_1) - W(y_2|y_3)T_{\tau}(y_3|y_1)\}dy_2. \quad (\text{A.8})$$

Il significato dell'equazione è evidente in particolar modo nel caso discreto. Si supponga che lo spazio degli eventi di $\xi(t)$ sia indipendente da t e che sia costituito da un insieme discreto di stati labellati da un indice $n \in \mathbb{N}$ e si tralasci la dipendenza da y_1 e t_1 dell'equazione precedente (si integri su y_1, t_1); sotto tale ipotesi si ha che la Master Equation (A.8), modificando leggermente la notazione, diventa

$$\frac{\partial T_n}{\partial t}(t) = \sum_{m \neq n} \{W_{nm}T_m(t) - W_{mn}T_n(t)\}, \quad (\text{A.9})$$

che è un'equazione di bilancio per T_n , le probabilità degli stati n ; il primo termine rappresenta il guadagno dovuto alle transizioni dagli altri stati verso n , il secondo la perdita da attribuire alle transizioni dallo stato n verso gli altri.

Nel contesto della diffusione, infine, $f(x, t)$, la densità delle particelle Browniane in un solvente, è data da $f(y_2, t_2) = N_{part} \iint T_{\tau}(y_2|y_1)dy_1 dt_1$, dove N_{part} è il numero totale delle particelle diffuse. Quindi, se si suppone che la probabilità di transizione per unità di tempo sia del tipo $W(y|x) = \frac{P(y|x)}{\tau}$, con τ , assunto per semplicità costante, che questa volta ha il significato di tempo caratteristico del processo, f soddisfa a sua volta la Master Equation

$$\frac{\partial f}{\partial t}(x, t) = -\frac{f(x, t)}{\tau} + \frac{1}{\tau} \int P(x|y)f(y, t)dy. \quad (\text{A.10})$$

A.2 Derivazione dell'equazione di Fokker-Planck

L'equazione di Fokker-Planck è un'equazione differenziale alle derivate parziali che, come la Master Equation (A.8), esprime l'evoluzione temporale della distribuzione di probabilità di una generale variabile aleatoria macroscopica.

Si deriva di seguito, a partire dalla (A.10), l'equazione di Fokker-Planck cui deve soddisfare f nel contesto della diffusione.

Si supponga che P dipenda dalla lunghezza del salto da y a x , $x - y$ e dal punto di partenza:

$$P = P(x - y, y). \quad (\text{A.11})$$

Chiamando $\Delta := y - x$, la Eq. (A.10) si riscrive, allora, come

$$\frac{\partial f}{\partial t}(x, t) = -\frac{f(x, t)}{\tau} + \frac{1}{\tau} \int P(-\Delta, x + \Delta) f(x + \Delta, t) d\Delta. \quad (\text{A.12})$$

Si assuma che la probabilità di transizione sia non nulla solo per piccoli salti, in altre parole si supponga che la scala spaziale del processo di diffusione sia molto più piccola del profilo di equilibrio del sistema.

Sotto tale ipotesi, si può approssimare, nella Eq. (A.12), la funzione $v(-\Delta, x + \Delta, t) := P(-\Delta, x + \Delta) f(x + \Delta, t)$ con il suo sviluppo in potenze di Δ centrato in $(-\Delta, x, t)$ e arrestato al second'ordine, così da ottenere

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t}(x, t) = & -\frac{f(x, t)}{\tau} + \frac{1}{\tau} \int P(-\Delta, x) f(x, t) d\Delta + \frac{1}{\tau} \int \Delta \frac{\partial(Pf)}{\partial x}(-\Delta, x, t) d\Delta \\ & + \frac{1}{\tau} \int \frac{\Delta^2}{2} \frac{\partial^2(Pf)}{\partial x^2}(-\Delta, x, t) d\Delta. \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

P è una densità di probabilità, dunque, nella notazione adottata, deve soddisfare

$$\int P(-\Delta, x + \Delta) d\Delta = 1. \quad (\text{A.14})$$

Siccome P è piccola per grandi salti, si può, anche in questo caso, approssimare P con una parte del suo sviluppo in potenze di Δ , o meglio con il solo primo termine dello sviluppo, in modo da ottenere

$$\int P(-\Delta, x) d\Delta = 1 \quad (\text{A.15})$$

Confrontando questa approssimazione con quella fatta nella Eq. (A.13) si vede che, fisicamente, si sta supponendo che P sia più regolare di f , in modo tale che le derivate di P siano più piccole di quelle di f .

Usando la Eq. (A.15), i primi due termini del membro di destra della Eq. (A.13) si elidono e, portando in quest'ultima equazione le derivate al di fuori degli integrali, si ottiene l'equazione di Fokker-Planck

$$\frac{\partial f}{\partial t}(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} [V(x, t) f(x, t)] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} [D(x, t) f(x, t)], \quad (\text{A.16})$$

dove

$$V(x) := \frac{1}{\tau} \int (-\Delta) P(-\Delta, x) d\Delta \quad (\text{A.17})$$

e

$$D(x) := \frac{1}{\tau} \int \frac{\Delta^2}{2} P(-\Delta, x) d\Delta \quad (\text{A.18})$$

sono chiamati rispettivamente coefficiente di drift e coefficiente di diffusione¹.

¹I nomi di tali coefficienti derivano dal fatto che il secondo termine del membro di destra dell'equazione descrive una diffusione pura, in cui le particelle mediamente non si spostano.

Bibliografia

- [1] J. Philibert, Diffusion Fundamentals **2**, 1 (2005).
- [2] T. Graham, Philos. Mag. **2**, 175 (1833); *ibid* 269 (1833).
- [3] T. Graham, Philos. Trans. R. Soc. **151**, 183 (1861).
- [4] A. Fick, Philos. Mag. **10**, 30 (1855).
- [5] T.N. Narasimahan, Rev. Geophys. **37**, 151 (1999).
- [6] J.B. Biot, Bibl. Br. **27**, 310 (1804).
- [7] M. Lavoisier, P. S. Laplace, Mém. Acad. R. Sci., 355 (1780).
- [8] J.B.J. Fourier, *Théorie Analytique de la Chaleur* (F. Didot, Parigi, 1822).
- [9] W.C. Roberts-Austen, Philos. Trans. R. Soc. A **187**, 383 (1896).
- [10] W.T. Coffey, Yu.P. Kalmykov, J.T. Waldron, *The Langevin Equation* (World Scientific, Singapore, 2004).
- [11] R. Brown, Edinburgh Philos. J. **5**, 358 (1828).
- [12] L.G. Gouy, J. Phys. **7**, 561 (1888).
- [13] J. Perrin, *Les Atomes* (Alcan, Parigi, 1913).
- [14] N.G. Van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (Elsevier, Amsterdam, 1992).
- [15] E. Bringuier, Eur. J. Phys. **32**, 975 (2011).
- [16] B.P. van Milligen, B.A. Carreras, R.Sanchez, Plasma Phys. Control. Fusion **47**, B743 (2005).