

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Tesi di Laurea in Fisica

Mobilità anomala in modelli stocastici classici di conduzione

Relatori:
Dr. Marco Baiesi

Laureando: Andrea Guizzo

Anno Accademico 2014/2015

Indice

1	Introduzione	3
1.1	Diffusione e mobilità	4
1.2	Modello del sistema	6
2	Processi di Markov	9
2.1	Variabili casuali e processi stocastici	9
2.2	Processi a stati discreti e tempo continuo	11
3	Risultati	15
3.1	Corrente di particelle	15
3.2	Sistema a una particella	16
3.3	Sistema con ostacoli	20
4	Conclusioni	27

CAPITOLO 1

Introduzione

Per un sistema in equilibrio vale la relazione di Sutherland-Einstein, la quale ci dice che la mobilità μ del sistema dipende linearmente dal coefficiente di diffusione D e che può assumere solo valori positivi. Se il sistema si trova fuori equilibrio, l'equazione di Sutherland-Einstein non è più valida. In questa tesi vogliamo studiare dei sistemi di particelle fuori equilibrio e calcolare la mobilità del sistema. Troveremo che in queste condizioni la mobilità non solo non dipende proporzionalmente dal coefficiente di diffusione, ma può assumere anche dei valori negativi, cosa impossibile nel caso in cui il sistema è in equilibrio. Al termine del lavoro vedremo alcune applicazioni di questo fenomeno. Studieremo un sistema di particelle classiche non interagenti all'interno di un canale (per limitarne il moto) soggette ad un campo esterno generico. Tale sistema risulterà complesso da studiare e per questo motivo utilizzeremo delle opportune semplificazioni. Semplificato il problema, introdurremo un'osservabile macroscopica che determinerà la corrente di particelle nel sistema e analizzeremo la relazione che legherà la corrente di particelle (e dunque la mobilità) con la forza esterna applicata. I risultati dovranno essere verificati: ci aspettiamo che per piccoli valori della forza esterna il sistema si comporti come se fosse in equilibrio e che quindi la mobilità sia positiva e dipenda linearmente dal coefficiente di diffusione. Lontano dall'equilibrio, invece, c'è la possibilità di osservare fenomeni inusuali, come mobilità differenziale negativa.

1.1 Diffusione e mobilità

Cerchiamo ora di dare una spiegazione qualitativa del fenomeno della diffusione e della sua relazione con la mobilità. Prima però diamo la definizione di sistema in equilibrio che è un concetto fondamentale della fisica statistica.

Definizione 1.1.1. L'equilibrio è un particolare stato del nostro sistema in cui il valor medio delle osservabili macroscopiche rimane costante nel tempo cioè $\langle O \rangle_{t_1} = \langle O \rangle_{t_2}$ dove O è un'osservabile generica e t_1, t_2 sono due istanti di tempo qualsiasi, inoltre le funzioni devono essere invarianti per inversione temporale.

Anche se le variabili macroscopiche restano costanti, il sistema a livello microscopico continua ad evolvere: passa da un microstato ad un altro mantenendo le osservabili costanti. Questo moto senza fine si manifesta come fluttuazioni su scala macroscopica. L'esempio più famoso è il moto browniano, una particella mesoscopica immersa in un fluido è in continuo movimento. Questo moto si verifica anche se la particella ha velocità media nulla e quindi si scopre che è causato da gli urti tra le molecole del fluido e le particelle. Il moto di queste particelle provoca il fenomeno della diffusione di materia.

Per un generico sistema di particelle sottoposto ad un campo esterno E , è possibile descrivere la diffusione utilizzando il coefficiente di diffusione D , variabile macroscopica così definita:

$$D(E) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle^E - \langle (x(t) - x_0)^E \rangle^2}{2dt} \quad (1.1)$$

dove $x(t)$ rappresenta la posizione della particella mesoscopica, d è la dimensione del sistema (se il sistema è unidimensionale $d = 1$) ed è stato introdotto nella definizione del coefficiente affinché questo sia indipendente dalla dimensione del sistema. In pratica, il coefficiente di diffusione quantifica le fluttuazioni del moto dovute all'interazione particella-fluido. Oltre al coefficiente di diffusione introduciamo anche la mobilità, definita come:

$$\mu(E) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dE} \langle v(t) \rangle^E = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x(t) - x_0 \rangle^{E+h} - \langle x(t) - x_0 \rangle^E}{ht} \Big|_{h \rightarrow 0} \quad (1.2)$$

dove $\langle v(t) \rangle$ è il valor medio della velocità della particella, mentre h è una piccola perturbazione costante. Vediamo che μ è definito come la differenza tra lo spostamento in presenza della perturbazione e quello senza la perturbazione stessa. Il denominatore che compare (ht) ha la funzione di normalizzare la mobilità in modo da avere un valore univoco al variare di h e che non sia progressivo al crescere di t . Notiamo subito che i due coefficienti sono calcolati su tempi molto lunghi; ci interessa studiare il sistema solo quando ha raggiunto la stazionarietà e per farlo

dobbiamo superare il transiente iniziale. Per continuare la trattazione e capire da cosa dipendono i due coefficienti, consideriamo il sistema in due situazioni diverse:

1- Sistema quasi in equilibrio. Nel sistema quasi in equilibrio, il campo esterno E è molto piccolo e non varia nel tempo; è possibile calcolare il coefficiente di diffusione analiticamente integrando le equazioni di Langevin⁽¹⁾: determinato $\langle x(t) \rangle$ e sostituito all'interno di (1.1), si trova che la diffusione è proporzionale al rapporto tra la temperatura del sistema e la massa delle particelle $D \propto T/m$. Questo risultato è in accordo con quanto detto precedentemente: a parità di forza esterna, maggiore è la temperatura in cui si trova il sistema e maggiore è la diffusione.

Per quanto riguarda la mobilità differenziale, una volta svolti i calcoli, si trova una dipendenza lineare con la diffusione data dall'equazione di Sutherland-Einstein:

$$\mu(E) = \beta D(E) \quad (1.3)$$

con $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Quanto ottenuto ci fornisce l'importante informazione che la mobilità differenziale dipende linearmente dalla diffusione; inoltre, essendo la diffusione una quantità definita positiva, implica che anche μ è una quantità definita positiva visto che sia la costante di Boltzmann che la temperatura sono positive. In realtà l'equazione appena scritta è valida solo se il sistema si trova in equilibrio, ma la linearità tra la mobilità differenziale e il coefficiente di diffusione persiste anche se al nostro sistema viene applicata un piccolo campo costante.

2- Sistema fuori equilibrio. Nel sistema fuori equilibrio agisce E , un campo qualsiasi; l'equazione (1.3) non è valida; fuori equilibrio la mobilità e la diffusione non sono proporzionali tra loro. Per cercare una relazione che sia valida in tutte le situazioni, sono state apportate delle correzioni all'equazione di Sutherland-Einstein aggiungendo un termine correttivo, l'equazione generalizzata è:

$$\mu(E) = \beta D(E) + \beta C(E) \quad (1.4)$$

Il nuovo termine $C(E)$ è dovuto alla forte correlazione che c'è tra la quantità $\langle x(t) - x_0 \rangle$ e la forza esterna (nel caso precedente questa correlazione era trascurabile). Mentre il coefficiente di diffusione è definito positivo il termine di correzione non ha nessun vincolo sul suo segno, allora $C(E)$ può essere anche negativo e la mobilità $\mu(E)$ risulta non essere definita positiva, anzi possono esistere dei valori di E per cui il termine correttivo è abbastanza

⁽¹⁾ $\dot{\vec{x}} = \vec{v}$, $m\dot{\vec{v}} = -\gamma m\vec{v} + \vec{\xi}\sqrt{2\gamma mT} + \vec{E}$

consistente da rendere la mobilità negativa. Questo risultato è controintuitivo perché più forzo il sistema e meno reagisce alla perturbazione; è come se aumentando la differenza di potenziale in un circuito la corrente, invece di aumentare diminuisse.

Naturalmente se facciamo tendere la forza E a zero, allora il termine $C(E)$ tende a zero e ritroviamo l'equazione (1.3).

1.2 Modello del sistema

Abbiamo fino ad ora descritto il fenomeno principale di questa tesi da un punto di vista generale, considerando sistemi di particelle senza entrare nel dettaglio. Ora descriveremo tutte le caratteristiche del sistema che utilizzeremo per studiare l'andamento della mobilità al variare del parametro esterno.

Il sistema consiste in un insieme di particelle identiche che si muovono all'interno di un tubo in cui sono stati inseriti degli ostacoli e che sono soggette ad un campo esterno E . Descrivere il moto di tale sistema risulta molto complicato e quindi dobbiamo fare delle assunzioni in modo tale da semplificare il problema. Le semplificazioni che abbiamo fatto sono:

1. il sistema è ristretto al caso bidimensionale, i risultati che otterremo però saranno estendibili al caso tridimensionale;
2. l'ambiente in cui è immerso il nostro sistema è in equilibrio termodinamico alla temperatura T : così facendo la temperatura del sistema rimarrà costante a temperatura ambiente (l'ambiente funge da serbatoio);
3. le particelle che compongono il nostro sistema hanno massa unitaria, sono particelle classiche, cioè sono a livello teorico distinguibili tra loro e possiamo conoscere precisamente la loro posizione e la loro velocità (in meccanica quantistica vale il principio di indeterminazione di Heisenberg). Non consideriamo le interazioni tra le particelle in modo da semplificare ulteriormente la dinamica del moto;
4. il campo che agisce sul sistema è conservativo, è indipendente dallo spazio, ha sempre la stessa direzione che noi assumeremo essere lungo la lunghezza del tubo e con il verso da sinistra verso destra;
5. le pareti del tubo in cui sono contenute le particelle sono impenetrabili e perfettamente riflettenti; grazie a queste condizioni non si ha perdita di materia e le particelle non perdono energia in caso di urto con le pareti;

6. il tubo è diviso in celle che si ripetono periodicamente di periodo X_L ed ha un'altezza Y_L . Tra una cella e l'altra sono inserite delle trappole che limitano il moto delle particelle; le trappole sono necessarie per far vedere la risposta differenziale negativa della velocità.

Le assunzioni appena introdotte semplificano il problema, ma non quanto basta; lo studio della dinamica, trattando il moto come un moto continuo è comunque molto difficile; per questo motivo discretizziamo lo spazio e trattiamo la dinamica del moto come un processo stocastico a tempo continuo, precisamente un processo di Markov a tempo continuo. La teoria di questo processo verrà studiata approfonditamente nel prossimo capitolo. L'utilizzo di un processo di Markov ci dà la possibilità di introdurre ulteriori considerazioni sul sistema e precisamente:

1. dato che lo spazio è discretizzato, ogni cella che forma il canale viene divisa in un numero di siti tali che, in ognuno di questi, può posizionarsi una sola particella;
2. come condizioni al contorno, imponiamo che il canale sia periodico: una particella che esce dall'ultima cella del sistema, rientra nella prima cella e viceversa, in pratica il sistema diventa un canale chiuso da cui le particelle non possono uscire;
3. le particelle possono saltare da un sito all'altro purchè questi siano adiacenti, non sono quindi concessi salti di più di un sito e nemmeno salti in diagonale;
4. il sistema può passare da uno stato all'altro se e solo se i due stati differenziano per la posizione di una sola particella, quindi l'evoluzione del sistema avviene con il movimento di una particella alla volta.

Per concludere, siamo interessati a studiare la mobilità differenziale μ che è definita dall'equazione (1.2) e dipende dalla velocità delle nostre particelle. Utilizzando la teoria dei processi di Markov, calcoleremo la velocità media delle particelle che noi assumeremo come $\langle j \rangle = \langle J \rangle / t$ ovvero la corrente che si manifesta nel sistema per unità di tempo; la velocità j ci aspettiamo abbia una dipendenza dal campo esterno E . Per determinarla, contiamo il numero di particelle che passa in un punto qualsiasi del sistema e, se le particelle vanno da sinistra verso destra, daranno un contributo positivo, se invece vanno da destra verso sinistra daranno un contributo negativo.

CAPITOLO 2

Processi di Markov

In questo capitolo introdurremo i concetti di variabile casuale che ci servirà per definire un processo stocastico. Studieremo approfonditamente il processo di Markov che utilizzeremo più avanti per lo studio dei nostri sistemi e motiveremo lo spazio discreto e il tempo continuo.

2.1 Variabili casuali e processi stocastici

X si dice essere una variabile casuale se e solo se esiste una funzione $P(x)$ tale che $P(x)dx$ equivale alla probabilità di trovare il valore di X nell'intervallo $[x, x + dx)$. In simboli:

$$Prob\{X \in [x, x + dx)\} = P(x)dx \quad (2.1)$$

Questa equazione ci dice che $P(x)$ è semplicemente la densità di probabilità della variabile casuale X al valore x , P viene anche chiamata funzione densità di X . La probabilità di trovare un valore di X all'interno dell'intervallo $[a, b)$ è data da:

$$Prob\{X \in [a, b)\} = \int_a^b P(x)dx \quad (2.2)$$

L'elemento infinitesimo dx è intrinsecamente positivo ma, essendo $P(x)dx$ una probabilità, segue immediatamente che $P(x) \geq 0$ per ogni x . Inoltre, la densità di probabilità deve soddisfare la condizione di normalizzazione, ovvero:

$$\int_{D(X)} P(x)dx = 1 \quad (2.3)$$

con $D(X)$ dominio della variabile X .

Abbiamo appena dato la definizione di variabile casuale reale, ma tutto ciò è valido anche nel caso in cui la variabile X assume solo valori discreti. Basta sostituire il simbolo di sommatoria con il simbolo di integrale.

Consideriamo l'evoluzione temporale di un sistema, gli stati li possiamo rappresentare come dei punti nell'asse reale e definiamo

$$X(t) \equiv \text{stato del sistema al tempo } t.$$

Assumiamo che il valore di X al tempo iniziale t_0 sia fissato

$$X(t_0) = x_0$$

ma $X(t)$ per qualche $t > t_0$, può essere determinata solo probabilisticamente, precisamente assumiamo che $X(t)$ sia una variabile casuale per ogni $t > t_0$. Da questo ha senso informarsi sullo stato del sistema negli istanti successivi t_1, t_2, \dots, t_n con $t_0 < t_1 < t_2 < \dots < t_n$, a cui possiamo attribuire alle corrispondenti n variabili casuali $X(t_1), X(t_2), \dots, X(t_n)$ la densità di probabilità congiunta $P_n^{(1)}$, definita nel seguente modo:

$$\begin{aligned} P_n^{(1)}(x_n, t_n; x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1 | x_0, t_0) \\ \equiv \text{Prob}\{X(t_i) \in [x_i, x_i + dx_i], i = 1, 2, \dots, n, \\ \text{dato } X(t_0) = x_0, \text{ con } t_0 \leq t_1 \leq \dots \leq t_n\} \quad (2.4) \end{aligned}$$

In pratica si definisce processo stocastico una famiglia di variabili casuali dipendenti da un parametro $X(t)$ che rappresentano le trasformazioni dello stato iniziale $X(t_0)$ al tempo t . Da un punto di vista pratico, un processo stocastico è una forma di rappresentazione di una grandezza che varia nel tempo in modo casuale e con certe caratteristiche. Facendo delle prove ripetute dello stesso processo con le medesime condizioni iniziali, si ottengono diversi andamenti nel tempo. Osservando le diverse realizzazioni in un preciso istante di tempo t otteniamo una variabile aleatoria $X(t)$ che comprende i diversi valori che il processo potrebbe assumere in quel preciso istante.

I processi stocastici si possono classificare in funzione della natura dello spazio degli stati e della natura del parametro t . Definiamo con S lo spazio in cui sono contenuti tutti i possibili valori che la variabile casuale può assumere. Nel caso in cui $S = (0, 1, 2, \dots)$ ci riferiamo ad un processo stocastico discreto. Al contrario, se S è uguale alla linea reale $(-\infty, +\infty)$, il processo viene chiamato processo stocastico a valori reali. Analogamente, se il parametro t da cui dipendono le variabili aleatorie X assume solo valori discreti si dice che $X(t)$ è un processo stocastico a tempo discreto. Se il parametro assume tutti i valori reali compresi tra 0 e ∞

allora il processo è un processo a tempo continuo.

In generale per un processo stocastico con una famiglia di variabili casuali $(X(t_1), \dots, X(t_n))$ la funzione di distribuzione congiunta dipende dagli istanti temporali t_1, \dots, t_n . Esiste però una particolare classe di processi per cui la funzione di distribuzione per due famiglie di variabili casuali

$$(X(t_1 + h), \dots, X(t_n + h)) \quad e \quad (X(t_1), \dots, X(t_n))$$

è la stessa per ogni $h > 0$ per ogni t_1, t_2, \dots, t_n . Se queste condizioni sono soddisfatte, si dice che il processo stocastico è *stazionario*. In sostanza, queste condizioni affermano che il processo è in equilibrio probabilistico e che l'istante temporale in cui stiamo esaminando il processo non è rilevante. Segue immediatamente che, se la media $m(t) = E[X(t)]$ esiste, deve essere una costante: $m(t) = m$ per ogni t .

Consideriamo un processo stocastico in cui, dato il valore $X(t)$, la variabile aleatoria $X(s)$ con $s > t$, è indipendente dal valore di $X(u)$, $u < t$. Questa condizione ci dice che la probabilità che il nostro sistema si trovi in un determinato stato nel futuro, dipende solo dallo stato presente, non dipende dunque dalla storia passata del sistema. Questa proprietà si chiama proprietà di Markov e tutti i processi che la soddisfano sono chiamati processi stocastici di Markov o, semplicemente, *processi di Markov*. Formalmente, il processo stocastico si dice essere di Markov se:

$$Prob(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots, x_0, t_0) = Prob(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}) \quad (2.5)$$

dove $t_0 < t_1 < \dots < t_n$.

Prendiamo un intervallo A , la funzione

$$P(x, s; t, A) = Prob\{X(t) \in A | X(s) = x\}, \quad t > s \quad (2.6)$$

è chiamata probabilità di transizione ed è molto importante per lo studio dei processi di Markov.

Se un processo di Markov è definito da una probabilità di transizione che non dipende da t e s separatamente, ma solo dalla loro differenza $t - s$, allora si dice che il processo ha una probabilità di transizione stazionaria. La stazionarietà della probabilità di transizione non implica che il processo sia stazionario.

2.2 Processi a stati discreti e tempo continuo

Abbiamo appena enunciato i concetti base per i processi stocastici, ora studiamo approfonditamente i processi di Markov a stati discreti e tempo continuo. Nei sistemi di particelle che studieremo utilizzeremo proprio questo tipo di processo,

dove come variabile casuale utilizzeremo la posizione delle particelle e cercheremo di rendere il processo stazionario. I processi che studiamo sono ben determinati da un set di microstati $\{C_1, C_2, \dots\}$. All'istante t il sistema può trovarsi in uno qualsiasi di questi microstati. L'evoluzione del sistema è data dalla seguente regola: tra l'istante di tempo t e l'istante $t + dt$, il sistema può passare dalla configurazione C alla configurazione C' . La traiettoria di questi sistemi, dunque, è data da funzioni costanti a tratti per un periodo di tempo Δt variabile.

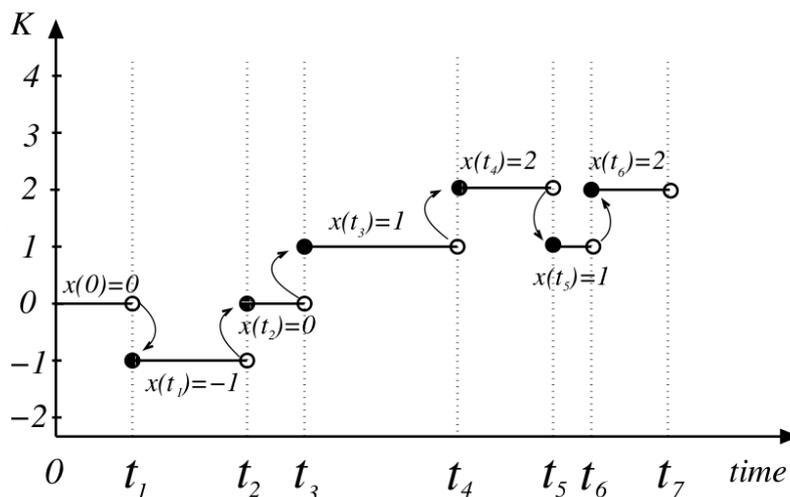


Figura 2.1: Esempio di traiettoria per un processo di Markov a tempo continuo

Trattandosi di un processo di Markov, la probabilità di transizione da C a C' è indipendente dal passato del sistema. La probabilità di transizione per unità di tempo la denoteremo con $W(C, C')$ (o equivalentemente, da $W(C \rightarrow C')$), formalmente:

$$W(C \rightarrow C') = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\text{Prob}(C, t_0 \rightarrow C', \Delta t)}{\Delta t} \quad (2.7)$$

Per questi sistemi è possibile definire $P_t(C)$ cioè la probabilità di essere nello stato C al tempo t . Questa probabilità varia nel tempo: l'evoluzione temporale è governata dalla Master equation, data da:

$$\frac{d}{dt} P_t(C) = \sum_{C' \neq C} W(C' \rightarrow C) P_t(C') - \sum_{C \neq C'} W(C \rightarrow C') P_t(C) \quad (2.8)$$

Questa equazione è fondamentale per lo studio della dinamica. Per ricavarla, bisogna tener conto di tutte le possibili transizioni tra l'istante t e l'istante $t + dt$

che coinvolgono la configurazione C . Come si vede dall'equazione, ci son due tipi di movimento:

- transizioni che passano da differenti configurazioni C' alla configurazione C ;
- transizioni che passano dalla configurazione C ad altre configurazioni C' .

Questi due tipi di movimento danno un contributo di segno opposto alla variazione della probabilità di occupare lo stato C tra i due istanti temporali t e $t + dt$.

Studiamo ora la dinamica nel caso il sistema sia in equilibrio. La Master equation può essere riscritta nel seguente modo:

$$\frac{d}{dt}P_t(C) = \sum_{C' \neq C} W(C' \rightarrow C)P_t(C') - \sum_{C' \neq C} W(C \rightarrow C')P_t(C) = \sum_{C' \neq C} J_t(C, C')$$

dove abbiamo introdotto la probabilità di corrente locale $J_t(C, C')$ tra C e C' .

Quando cerchiamo uno stato stazionario, la probabilità non varia nel tempo, quindi sappiamo che il termine di destra dell'equazione (2.8) deve annullarsi. Tuttavia noi non stiamo cercando uno stato stazionario qualsiasi, ma stiamo cercando lo stato di equilibrio e questo implica che la dinamica del sistema è simmetrica per inversione temporale. Questa simmetria implica che tutte le correnti locali $J_t(C, C')$ devono annullarsi separatamente:

$$W(C' \rightarrow C)P_t(C') = W(C \rightarrow C')P_t(C) \quad (2.9)$$

Questa equazione è chiamata **Detailed Balance equation**, ovvero, equazione di bilancio dettagliato. Tale relazione è una proprietà profonda dello stato di equilibrio che va oltre le classiche leggi della termodinamica. Per questo motivo, prendiamo questa relazione come nuova definizione di stato di equilibrio: uno stato stazionario è uno stato di equilibrio se e solo se l'equazione di bilancio dettagliato è soddisfatta.

Noi però siamo interessati ai sistemi fuori equilibrio. In questi sistemi nello stato stazionario esiste una corrente tra gli stati del sistema non nulla che fluisce da una parte all'altra del sistema. Questa corrente naturalmente rompe l'invarianza per inversione temporale del sistema e il bilancio dettagliato. A priori, si può quindi pensare che qualsiasi processo di Markov possa rappresentare un sistema fisico lontano dall'equilibrio, ma questo non è vero. Per descrivere un sistema fisico, anche lontano dall'equilibrio, il processo di Markov deve continuare a soddisfare il bilancio dettagliato. In tali condizioni però il bilancio dettagliato è soddisfatto solo localmente, cioè solo per transizioni da uno stato ad uno stato adiacente. Condideriamo la dinamica da un microstato C ad un altro stato C' , con un numero di salti maggiore a uno: il bilancio dettagliato non è più soddisfatto perché la

probabilità di passare da C a C' è diversa dalla probabilità di passare da C' a C . Questa differenza è causata dalla presenza del campo esterno E che rende più probabile, dunque più facile, il salto della particella in un verso rispetto al verso opposto.

In altre parole per descrivere il sistema, anche fuori equilibrio, dobbiamo imporre che le particelle, in qualunque microstato si trovino, siano in equilibrio.

3.1 Corrente di particelle

Ora abbiamo tutti gli elementi per studiare i modelli classici di conduzione a cui siamo interessati. Il campo esterno, come già sappiamo, ha direzione parallela al sistema (longitudinale), con verso da sinistra verso destra. Chiamiamo W_L e W_R rispettivamente la probabilità di transizione verso sinistra e verso destra. La presenza del campo porta ad una disuguaglianza tra le due probabilità di transizione: è più facile fare uno spostamento con verso concorde al campo esterno rispetto ad uno spostamento con verso opposto ad E . Se il sistema è bidimensionale allora esistono anche le due probabilità di transizione W_U e W_D rispettivamente chiamati tassi di transizione verso l'alto e verso il basso. Queste due transizioni hanno la medesima probabilità di avvenire, perché il campo ha componente nulla lungo la direzione di questi salti.

Le probabilità di transizione che abbiamo scelto per il sistema sono:

$$\begin{aligned} W_L &= e^{-\frac{\beta E}{2}}, & W_R &= e^{\frac{\beta E}{2}}, \\ W_U &= 1, & W_D &= 1. \end{aligned} \tag{3.1}$$

Per rispettare le regole introdotte nella sezione (1.2), la transizione è proibita se la cella in cui dovrebbe andare la particella è già occupata.

Nello studio di questi sistemi siamo interessati alla corrente per unità di tempo, in media $\langle j \rangle$, ovvero, il numero di particelle che escono, o entrano, da una cella.

Per semplicità la chiameremo corrente media ed è così definita:

$$\langle j \rangle = \sum_{C, C'} P(C) I(C \rightarrow C') W(C \rightarrow C') \quad (3.2)$$

dove $I(C \rightarrow C')$ è dato da :

$$I(C \rightarrow C') = \begin{cases} 1, & \text{se il salto va da destra verso sinistra e attraversa il punto} \\ -1, & \text{se il salto va da sinistra verso destra e attraversa il punto} \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

Per determinare il numero di microstati da cui è formato il nostro sistema, dobbiamo conoscere il numero di siti e il numero di particelle del modello. Supponiamo di avere un sistema a N siti e K particelle: in questo caso il numero di microstati Z è pari al numero delle permutazioni possibili delle particelle nei vari siti, ovvero:

$$Z = \frac{N!}{K!(N-K)!} \quad (3.3)$$

Dobbiamo, prima di tutto, determinare la probabilità che il sistema si trovi nel microstato C_i con $i = 1, \dots, Z$. Ad ogni microstato è associata l'equazione (2.8). Da queste equazioni possiamo ricavare le probabilità $P(C_i)$. Abbiamo quindi un sistema a Z equazioni e Z incognite $P(C_i)$. Una volta che abbiamo risolto il sistema abbiamo praticamente determinato anche $\langle j \rangle$: basta sostituire in (3.2) i valori di $P(C_i)$.

3.2 Sistema a una particella

Il primo sistema che abbiamo studiato è formato da una particella all'interno di un lungo canale formato da celle identiche in cui ogni cella può contenere una sola particella. Per semplicità restringiamo lo studio al caso in cui il canale è formato da quattro celle, di seguito illustrato:

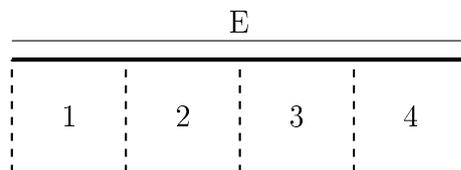


Figura 3.1: Modello del sistema utilizzato

Per determinare la corrente media in questo sistema, data la definizione, calcoliamo il numero di particelle che passano dalla quarta alla prima cella e viceversa. Nello schema del modello (3.1) il punto in cui è calcolata la corrente media è segnalato dalla linea tratteggiata di colore rosso.

Il modello è formato da una particella e quattro celle; il numero di microstati, in questo caso, si ottiene dalla formula (3.3) e risulta essere pari a quattro.

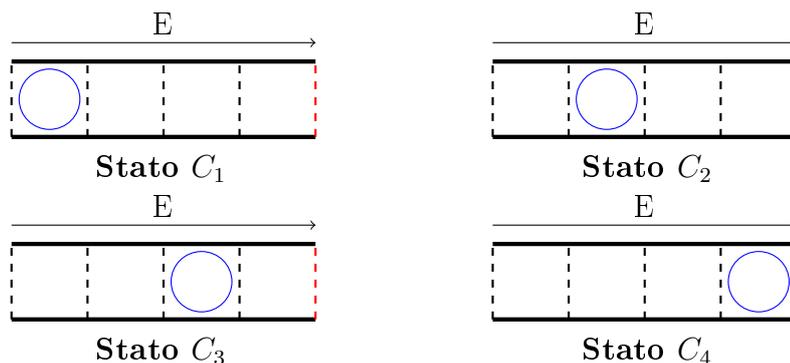


Figura: Microstati del sistema

Per ogni stato del sistema possiamo allora scrivere la corrispondente Master equation (2.8), ricordandoci che le uniche transizioni permesse sono quelle in cui la particella passa da un sito ad un altro sito adiacente. Abbiamo allora un sistema a quattro incognite $P_E(C_i)$ con $i = 1, \dots, 4$

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}P(C_1) = W_L P(C_2) - W_R P(C_1) + W_R P(C_4) - W_L P(C_1) \\ \frac{d}{dt}P(C_2) = W_L P(C_3) - W_R P(C_2) + W_R P(C_1) - W_L P(C_2) \\ \frac{d}{dt}P(C_3) = W_L P(C_4) - W_R P(C_3) + W_R P(C_2) - W_L P(C_3) \\ \frac{d}{dt}P(C_4) = W_L P(C_1) - W_R P(C_4) + W_R P(C_3) - W_L P(C_4) \end{cases} \quad (3.4)$$

Dal capitolo precedente sappiamo che, affinché un processo di Markov descriva un sistema fisico, deve essere soddisfatta l'equazione di bilancio dettagliato. Dobbiamo imporre che tutte le probabilità $P(C_i)$ siano costanti e quindi che i termini di sinistra nelle equazioni del sistema (3.4) devono essere nulle. Il sistema è un sistema a quattro equazioni e quattro incognite, di cui tre sono indipendenti tra loro. Il sistema così com'è si può risolvere ma troviamo solo delle relazioni tra le probabilità $P(C_i)$. Le relazioni trovate sono le seguenti:

$$P(C_1) = P(C_2) = P(C_3) = P(C_4) \quad (3.5)$$

Per determinare esplicitamente le probabilità, dobbiamo imporre un'altra condizione al sistema richiedendo che la probabilità totale sia normalizzata:

$$\sum_{i=1}^4 P(C_i) = 1$$

Unendo la condizione di normalizzazione con le relazioni (3.5) otteniamo che i quattro stati del sistema hanno la medesima probabilità e vale:

$$P = P(C_1) = P(C_2) = P(C_3) = P(C_4) = \frac{1}{4} \quad (3.6)$$

Abbiamo trovato che la probabilità di trovare il sistema in un determinato stato è la medesima per tutti e quattro i microstati da cui il modello è formato. L'informazione più utile però, è che la probabilità è indipendente dalla forza esterna E . Tale indipendenza dal campo è dovuta al fatto che la particella è libera di muoversi come vuole sia perché non ci sono altre particelle che possano limitare la dinamica (transizioni proibite) sia perché nel sistema non sono presenti ostacoli.

Calcoliamo ora la corrente media. Da (3.1) troviamo che le uniche transizioni che danno contributo non nullo alla corrente media sono la transizione dallo stato C_4 allo stato C_1 e la transizione inversa. Otteniamo:

$$\begin{aligned} \langle j(E) \rangle &= (W_R(E) - W_L(E))P \\ &= \frac{1}{4}(e^{+\frac{\beta E}{2}} - e^{-\frac{\beta E}{2}}) = \frac{1}{2} \sinh\left(\frac{\beta E}{2}\right) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Da una prima analisi, si nota che la corrente media è una funzione dispari del campo esterno E . Questo risultato è in accordo con la teoria; infatti scegliere un campo con valore negativo corrisponde ad applicare un campo con lo stesso modulo ma con verso opposto. Il cambiamento del verso del campo E comporta il cambiamento del verso della corrente, che in questo modo diventa negativa data la definizione (3.2).

Ora che conosciamo la corrente media calcoliamo la mobilità differenziale:

$$\mu(E) = \frac{d}{dE} \langle j \rangle = \frac{\beta}{4} \cosh\left(\frac{\beta E}{2}\right) \quad (3.8)$$

Riportiamo ora nel grafico sottostante l'andamento della corrente e della mobilità differenziale in funzione del campo E :

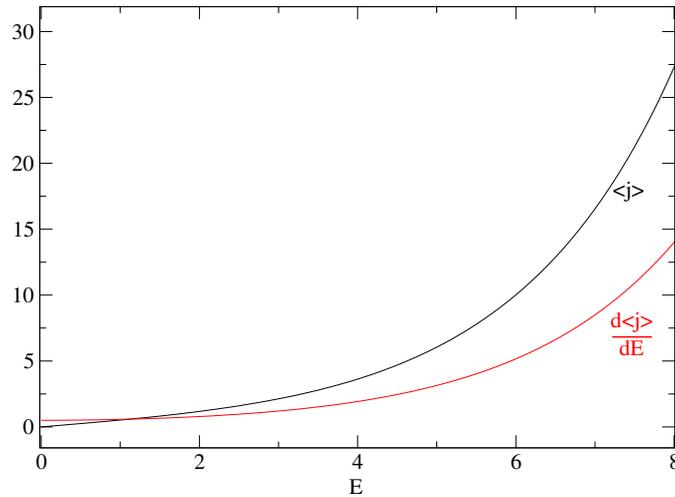


Figura: La corrente $\langle j \rangle$ e la mobilità μ sono funzioni del campo E

Notiamo immediatamente che la corrente media $\langle j \rangle$ non ha dipendenza lineare dal campo E . Inoltre, sia dal grafico che dalla forma analitica, si evince che la mobilità differenziale in questo sistema è sempre positiva, qualunque sia il valore del campo applicato. Ricordando che fuori equilibrio vale l'equazione (1.4), otteniamo che i due termini $D(E)$ e $C(E)$, in questo caso, sono sempre positivi.

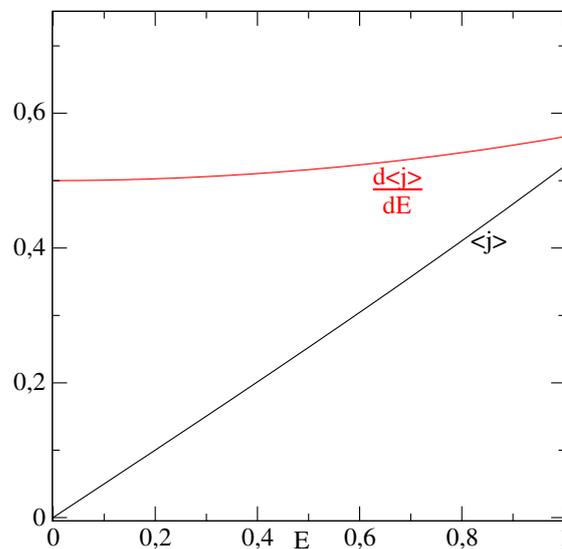


Figura: Andamento corrente per piccoli valori di E

Da questo grafico si vede immediatamente che per piccoli valori di E l'andamento della corrente è lineare. Infatti il coefficiente $C(E)$ a livello teorico dovrebbe tendere a zero se il campo tende a zero.

3.3 Sistema con ostacoli

Studiamo ora un sistema più complesso nel quale le particelle si trovano all'interno di un canale formato da celle identiche e nel quale sono inseriti degli ostacoli. Ogni cella, può contenere al massimo cinque particelle, mentre gli ostacoli sono formati da pareti impermeabili che limitano il moto delle particelle. Anche in questa situazione, per facilitare i calcoli, ci limitiamo al caso di una cella e due particelle ottenendo il modello seguente:

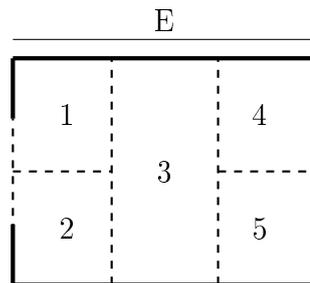
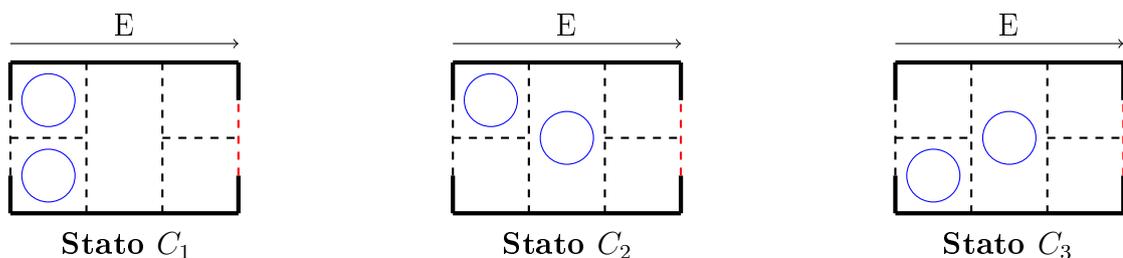


Figura 3.2: *Cella del sistema*

Le linee continue rappresentano le pareti impermeabili mentre le linee tratteggiate sono state inserite per distinguere i vari siti. Come si nota dalla figura (3.2), gli ostacoli sono delle pareti verticali che limitano la dinamica del moto da una cella a quella adiacente. Una particella, per passare da una cella a quella successiva, deve occupare due siti vicini sia nella cella di partenza che in quella di arrivo. Dato che i siti hanno la dimensione delle particelle, la transizione non avviene se ci sono più di una particella nei quattro siti interessati. Per esempio, supponiamo di avere una particella nel sito 4 e una particella nel 2, in tale configurazione la particella nel sito 4 (vedi figura) per passare nel sito 1, deve occupare prima i siti 4 e 5, poi i siti 1 e 2 ma ciò non è possibile perché il sito 2 è già occupato e quindi la transizione non può avvenire.

Il nostro modello, come già detto, ha cinque siti e due particelle. Dalla formula (3.3), otteniamo che il numero di microstati è pari a dieci.



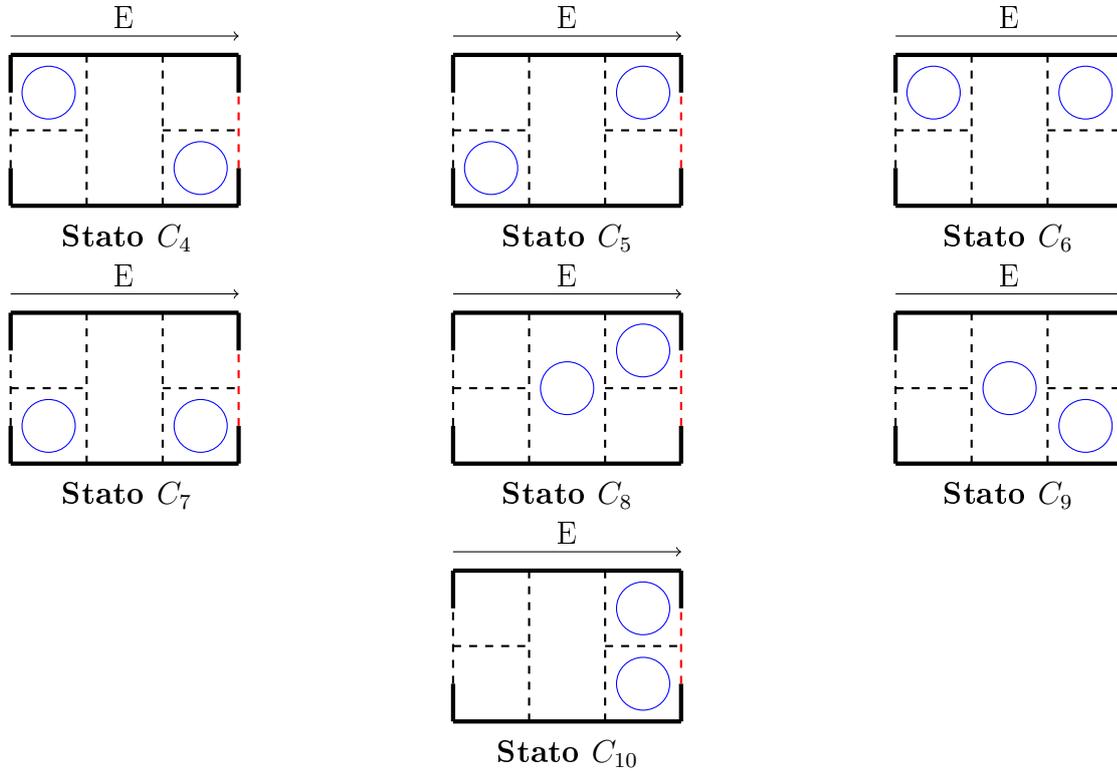


Figura: Microstati del sistema

A prima vista sembra che per determinare le probabilità $P(C_i)$, con $i = 1, \dots, 10$, bisogna risolvere un sistema di dieci equazioni a dieci incognite. In realtà si può diminuire il numero di incognite sfruttando la simmetria del sistema rispetto all'asse orizzontale che divide il canale in due parti con la medesima altezza. Con tale simmetria troviamo che alcuni stati hanno la stessa probabilità, ottenendo le seguenti relazioni:

$$\begin{aligned}
 P(C_1) &= P(C_A) \\
 P(C_2) &= P(C_3) = P(C_B) \\
 P(C_4) &= P(C_5) = P(C_C) \\
 P(C_6) &= P(C_7) = P(C_D) \\
 P(C_8) &= P(C_9) = P(C_F) \\
 P(C_{10}) &= P(C_G)
 \end{aligned}
 \tag{3.9}$$

Siamo passati da dieci incognite a sei incognite, ora abbiamo un sistema di dieci incognite a sei variabili, ma quattro di queste equazioni sono doppie. Grazie alla simmetria del modello, otteniamo:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}P(C_A) = 2W_L P(C_B) - 2W_R P(C_A) \\ \frac{d}{dt}P(C_B) = W_L(P(C_C) + P(C_D) - 2P(C_B)) + W_R(P(C_F) + P(C_A) - 2P(C_B)) \\ \frac{d}{dt}P(C_C) = W_L P(C_F) + W_R P(C_B) + 2P(C_D) - (W_L + W_R + 2)P(C_C) \\ \frac{d}{dt}P(C_D) = W_L P(C_F) + W_R P(C_B) + 2P(C_C) - (W_L + W_R + 2)P(C_D) \\ \frac{d}{dt}P(C_F) = W_L(P(C_G) + P(C_B) - 2P(C_F)) + W_R(P(C_C) + P(C_D) - 2P(C_F)) \\ \frac{d}{dt}P(C_G) = 2W_R P(C_F) - 2W_L P(C_G) \end{cases} \quad (3.10)$$

Come nel paragrafo precedente, imponiamo che tutte le probabilità siano costanti nel tempo e quindi i termini a sinistra delle equazioni del sistema (3.10) siano nulli. Risolvendo il sistema (3.10) troviamo che cinque delle sei incognite sono indipendenti e che $P(C_C) = P(C_D) = P$. Per determinarle esplicitamente, dobbiamo imporre la condizione di normalizzazione:

$$\sum_{i=1}^{10} P(C_i) = 1$$

Considerando anche la condizione di normalizzazione, otteniamo le seguenti probabilità:

$$\begin{aligned} P &= \frac{(e^{\frac{\beta E}{2}} + e^{-\frac{\beta E}{2}})^2}{2(e^{2\beta E} + e^{-2\beta E}) + 11(e^{\beta E} + e^{-\beta E}) + 14} \\ P(C_A) &= \frac{2(e^{\frac{3\beta E}{2}} + e^{-\frac{3\beta E}{2}}) + 5e^{-\frac{\beta E}{2}} + 3\frac{\beta E}{2}}{(e^{\frac{\beta E}{2}} + e^{-\frac{\beta E}{2}})^2(2e^{\frac{\beta E}{2}} + e^{-\frac{\beta E}{2}})} e^{\beta E} P \\ P(C_B) &= \frac{2(e^{\frac{3\beta E}{2}} + e^{-\frac{3\beta E}{2}}) + 5e^{-\frac{\beta E}{2}} + 3\frac{\beta E}{2}}{(e^{\frac{\beta E}{2}} + e^{-\frac{\beta E}{2}})^2(2e^{\frac{\beta E}{2}} + e^{-\frac{\beta E}{2}})} P \\ P(C_F) &= \frac{2e^{\beta E} + e^{-\beta E} + 1}{(e^{\frac{\beta E}{2}} + e^{-\frac{\beta E}{2}})^2} P \\ P(C_G) &= \frac{2e^{\beta E} + e^{-\beta E} + 1}{(e^{\frac{\beta E}{2}} + e^{-\frac{\beta E}{2}})^2} e^{\beta E} P \end{aligned} \quad (3.11)$$

Le probabilità sono funzioni del campo E , sono diverse per ogni configurazione del sistema tranne per gli stati C_C e C_D , che come scritto sopra, sono uguali. Per comprendere meglio l'andamento, abbiamo inserito in un grafico i logaritmi naturali delle probabilità in funzione del campo E . Il grafico ottenuto è il seguente:

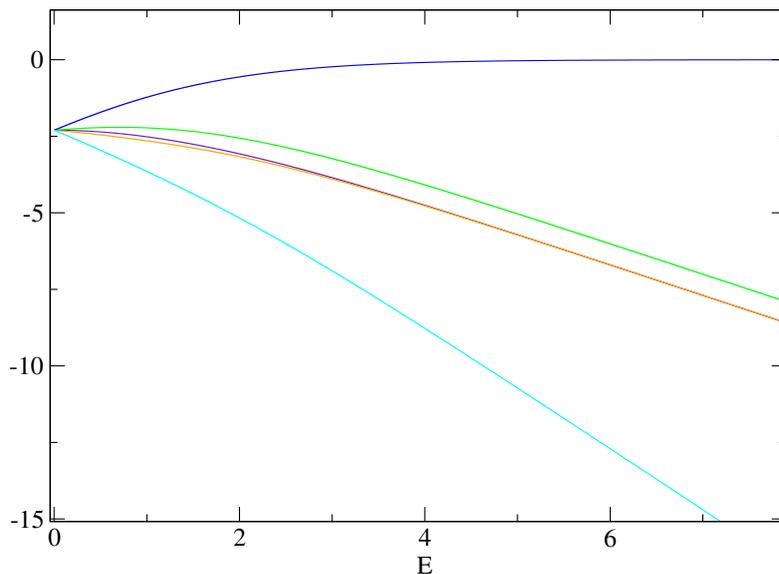


Figura: Logaritmi della probabilità in funzione del campo esterno

Come si vede dal grafico, se il campo è nullo tutti gli stati hanno la medesima probabilità. Ciò è in accordo con la teoria. Infatti, in assenza del campo, i tassi di transizione (3.1) sono tutti pari a uno e le Master equation del modello sono banali identità.

Facciamo tendere idealmente il campo E all'infinito, troviamo che solo lo stato C_{10} ha probabilità non nulla. Questo effetto è dovuto all'azione delle trappole inserite nel sistema: il campo E trasporta le particelle verso destra ($\lim_{E \rightarrow \infty} W_L = 0$), ma vengono bloccate dagli ostacoli nei siti 4 e 5 della cella. Per tutti gli altri valori del campo vediamo che la probabilità di trovare il sistema in alcuni stati è maggiore rispetto alla probabilità di trovare il sistema in altri stati. Soprattutto si nota che lo stato meno probabile, ovvero quello più svantaggioso è lo stato C_1 .

Per calcolare la corrente media, calcoliamo il numero di particelle che attraversano il lato destro la cella (linea tratteggiata rossa nella figura 3.2). Le uniche transizioni che danno contributo non nullo alla corrente media $\langle j \rangle$ sono le transizioni dagli stati C_F agli stati C_B e le transizioni inverse. Otteniamo:

$$\langle j(E) \rangle = 2(W_R P(C_F) - W_L P(C_B)) = 2(e^{\frac{\beta E}{2}} P(C_F) - e^{-\frac{\beta E}{2}} P(C_B)) \quad (3.12)$$

Si noti che nell'equazione (3.12) compare un fattore due, perché il sistema è formato da due configurazioni C_F e due configurazioni C_B . Riportiamo in seguito il grafico della corrente media:

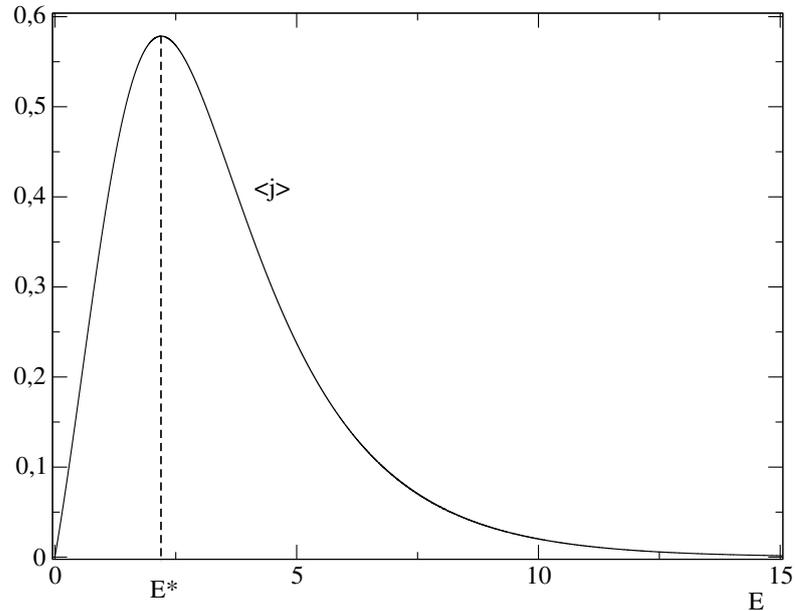


Figura: Corrente media $\langle j \rangle$ in funzione del campo E

Dal grafico si osserva che in assenza di campo esterno, la corrente è nulla. Per piccoli valori del campo, la corrente aumenta all'aumentare di E . Quando E supera un certo valore E^* , la corrente invece di aumentare inizia a diminuire e tende a zero quando il campo tende all'infinito. Questo fenomeno inusuale, che non si verifica all'equilibrio, implica che la mobilità differenziale μ assume, per certi valori di E , valori negativi.

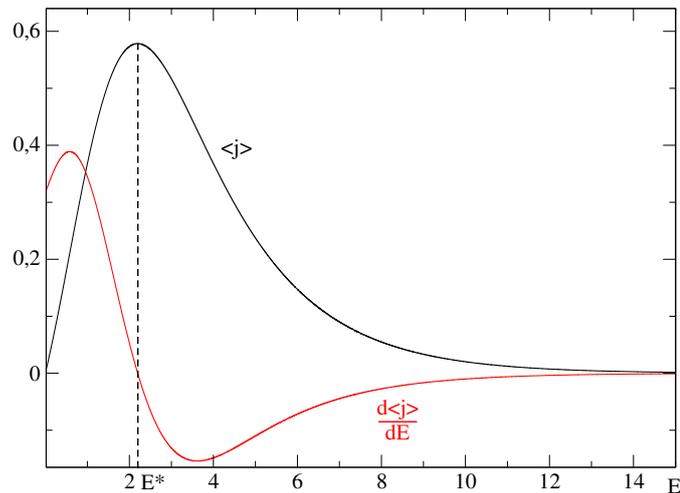


Figura: La mobilità in questo sistema per certi valori di E è negativa

Ricordando che fuori equilibrio vale l'equazione di Sutherland-Einstein generalizzata (1.4), otteniamo che per il campo esterno $E > E^*$ il termine $C(E)$ domina

sul termine $D(E)$ ed è negativo. Invece se applichiamo un campo di modulo piccolo ($E < E^*$), la mobilità è positiva e in (1.4) domina il termine diffusivo $D(E)$.

Il comportamento anomalo della dinamica è causato dalla presenza delle trappole nel modello, che limitano il moto delle particelle. Per alti valori del campo E , il sistema ha un'alta probabilità di trovarsi nello stato C_{10} . Da questa configurazione però, non si può ottenere una transizione delle particelle verso destra, perché è vietata dalla presenza degli ostacoli. L'unica evoluzione possibile per il sistema, è quella di passare dallo stato C_{10} allo stato C_9 o C_8 , successivamente l'altra particella può passare da una cella a quella adiacente. Il problema principale è che la probabilità di transizione da C_{10} a C_8 decresce esponenzialmente all'aumentare del campo, dunque questa evoluzione della dinamica difficilmente può avvenire.

CAPITOLO 4

Conclusioni

In questo lavoro abbiamo definito la mobilità che descrive la risposta del moto ad una perturbazione di un sistema di particelle soggetto ad un campo esterno, a temperatura costante T . La risposta del moto alla perturbazione è data dall'equazione di Sutherland-Einstein. Da questa relazione, troviamo che, per sistemi vicino all'equilibrio la risposta del moto è lineare e positiva, mentre per sistemi lontani dall'equilibrio l'equazione non è lineare. Lontano dall'equilibrio è possibile osservare una fisica "inusuale": oltre a non avere una risposta lineare del moto rispetto al campo applicato, è possibile ottenere una mobilità negativa, ovvero, il moto diminuisce aumentando il campo esterno.

La non linearità del moto in funzione del campo è verificata in qualsiasi sistema lontano dall'equilibrio; al contrario la mobilità differenziale negativa si verifica solo su alcuni di questi sistemi. La mobilità differenziale negativa si verifica nei sistemi in cui sono presenti dei fattori (trappole) che limitano la dinamica del sistema, vietando alcune transizioni delle particelle da un punto ad un altro del sistema.

Il fenomeno della mobilità differenziale negativa viene sfruttato nell'elettronica ad alta frequenza, attraverso il diodo Gunn. Il diodo Gunn è formato da un semiconduttore, solitamente arseniuro di gallio, drogato N . Il diodo è formato da tre regioni: due regioni drogate pesantemente sono quelle collegate ai terminali, una regione debolmente drogata N che separa le altre due regioni. Applicando una differenza di potenziale sui terminali del diodo, la conduzione avviene come in un qualsiasi altro diodo. Tuttavia per differenze di potenziale molto alte, ma comprese in un range limitato, le proprietà conduttive dello strato centrale vengono alterate: aumenta la resistività del materiale e il flusso di corrente viene frenato. Il range di ΔV in cui si ha mobilità differenziale negativa va da circa 2000 V/cm a circa 4000

V/m. Lo studio della mobilità nel diodo Gunn, non può essere fatto attraverso il modello di conduzione che abbiamo studiato in questa tesi: noi abbiamo analizzato la dinamica da un punto di vista classico mentre per lo studio del diodo Gunn, dobbiamo utilizzare un approccio quantistico e utilizzare la teoria delle bande di conduzione.

Rimane comunque la curiosità di approfondire l'eventuale legame tra gli aspetti della dinamica classica descritta in questa tesi e le dinamiche descritte quantistiche alla base del meccanismo del diodo Gunn.

Bibliografia

- [1] C. Maes, *Nonequilibrium statistical mechanics*, lecture notes
- [2] C. Maes, *An introduction to the theory of Markov Processes*, lecture notes
- [3] D.T. Gillespie, *Markov processes*, Academic Press, Inc., 1992
- [4] C. Hedge, K. Mallick, *The Exclusion Process: A paradigm for nonequilibrium behavior*, lecture notes
- [5] P. Baerts, U. Basu, C. Maes, S. Safaverdi, 2013, *Frenetic origin of negative differential response*, Physical Review E