

Università degli Studi di Padova

DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA "GALILEO GALILEI"
Corso di Laurea in Fisica

TESI DI LAUREA

Conduzione e moto browniano

Laureando:
Andrea Della Vecchia

Relatore:
Prof. Baldovin Fulvio

Anno Accademico 2015-2016

Indice

1	Introduzione	3
2	Entropia	5
3	Termodinamica della conduzione	9
3.1	Dinamica della regressione all'equilibrio secondo Onsager . . .	13
4	Moto browniano	15
4.1	Dinamica browniana di una particella	15
4.2	Risoluzione analitica dell'equazione di diffusione	18
4.2.1	Metodo della separazione delle variabili	19
4.3	Analisi dei risultati ottenuti	23
5	Conclusioni	27

Capitolo 1

Introduzione

Onsager fu il primo a capire come un sistema leggermente perturbato rilassasi all'equilibrio [1], collegando le sue proprietà microscopiche di trasporto con una descrizione termodinamica di non equilibrio. L'importanza di questo approccio sta nella sua universalità, il che rende interessante il tentativo di capire se esso possa essere applicato anche ad ambiti in cui la dinamica del sistema non è nota a priori. In questa tesi, si partirà da una discussione sulla termodinamica dei processi di conduzione. Questi processi si differenziano da quelli convettivi in quanto, suddiviso il sistema in tanti volumetti, infinitesimi dal punto di vista macroscopico ma abbastanza grandi dal punto di vista microscopico da contenere numerose particelle, il centro di massa di tali volumetti rimane fisso nello spazio. Si introdurranno quindi specifici osservabili utili a collegare le proprietà di trasporto con la dinamica microscopica. Utilizzando l'*approssimazione di fluttuazione*, equivalente ad uno sviluppo in serie di Taylor del funzionale entropia all'ordine quadratico, si ricaverà un'espressione per la forza (generalizzata) termodinamica responsabile del ritorno all'equilibrio del sistema perturbato. Affrontando il caso specifico della diffusione di materia si giungerà alla formulazione della *prima legge di Fick* che regola la diffusione in condizioni stazionarie e all'introduzione del coefficiente di trasporto D . Il teorema di Doob infine assicurerà che il sistema regredisce all'equilibrio tramite un decadimento esponenziale della fluttuazione. La risoluzione analitica e numerica di un caso particolare, la dinamica browniana di un sistema di particelle, permetterà infine di verificare questi risultati e darà un'esemplificazione della generalità di questo approccio termodinamico.

Capitolo 2

Entropia

Gli stati di equilibrio di un sistema termodinamico semplice, cioè un sistema delimitato da un confine all'interno del quale non esistono altre pareti e in cui trascuriamo fenomeni elettrici, magnetici o di altro tipo, dal punto di vista macroscopico, sono completamente caratterizzati dai parametri estensivi energia interna U , volume V , e numero di molecole N_1, N_2, \dots, N_r delle varie componenti chimiche [2]. Esiste inoltre una funzione di questi parametri, chiamata entropia, definita per tutti gli stati di equilibrio e tale che i valori assunti dalle variabili estensive dopo la rimozione di uno o più vincoli interni sono quelli che la massimizzano rispetto a tutti gli stati di equilibrio vincolati possibili. Va sottolineato quindi che l'esistenza dell'entropia è postulata solo per stati di equilibrio e che in assenza di vincoli un sistema, libero di scegliere uno qualunque tra i possibili stati disponibili, sceglie quello tale per cui S è massima. La relazione che lega l'entropia ai parametri estensivi è chiamata *relazione fondamentale*¹ e contiene tutta l'informazione termodinamica ricavabile dal sistema

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r). \quad (2.1)$$

L'entropia di un sistema composito è additiva rispetto ai sottosistemi costituenti, ciò significa che è una funzione omogenea del primo ordine delle variabili estensive. Perciò, moltiplicando tutti i parametri estensivi per una costante λ , l'entropia sarà moltiplicata per la stessa costante

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r). \quad (2.2)$$

¹Sfruttando il fatto che l'entropia è una funzione invertibile rispetto all'energia si può ottenere una relazione del tutto equivalente anche nella rappresentazione dell'energia

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r).$$

Calcolando ora il differenziale di (2.1) si ottiene

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{U, V, \dots, N_r} dN_j \quad (2.3)$$

dove

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} \equiv \frac{1}{T}, \quad (2.4)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N_1, \dots, N_r} \equiv \frac{P}{T}, \quad (2.5)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{U, V, \dots, N_r} \equiv -\frac{\mu_j}{T}. \quad (2.6)$$

L'inverso della temperatura $1/T$, il rapporto tra la pressione e la temperatura P/T e il rapporto tra il potenziale chimico e la temperatura μ/T sono i parametri intensivi del sistema nella rappresentazione termodinamica in entropia.

Si immagini ora di dividere un sistema in due parti debolmente interagenti l'una con l'altra e supponiamo, per semplificare la notazione, che sia presente una sola specie chimica N . Possiamo a questo punto vincolare la prima, ad esempio, ad avere energia U_1 fissata oppure un numero di particelle N_1 fissato. L'entropia totale del sistema sarà allora un'entropia vincolata alla particolare scelta di U_1 o di N_1

$$S = S(U_1 | U, V, N) \quad (2.7)$$

$$S = S(N_1 | U, V, N) \quad (2.8)$$

dove, per quanto visto sopra, sappiamo esisterà un certo $U_1 = \overline{U}_1$, o allo stesso modo un $N_1 = \overline{N}_1$, tale da massimizzare questa entropia e verso cui il sistema, se lasciato libero, regredisce spontaneamente.

Nonostante nei prossimi capitoli il vincolo che imporremo sarà sul numero di particelle N , in questa discussione generale ci atterremo al caso più familiare di vincolo sull'energia U . Si consideri perciò un sistema leggermente perturbato per il quale quindi $U_1 = \overline{U}_1 + \delta U$: se il sistema come detto è prossimo all'equilibrio, cioè $\delta U \ll \overline{U}_1$, e se le due parti interagiscono tra loro debolmente, ciascuna di esse, presa singolarmente, può essere considerata in equilibrio interno ed è possibile dunque definire un'entropia propria per ognuna. Se si considera ora l'entropia totale del sistema, vincolata al valore U_1 dell'energia

del sottosistema 1, questa non sarà ovviamente quella massima possibile. Il valore della sua derivata rispetto a U_1 , che sarà dunque diversa da 0, indica quanto il sistema sia effettivamente lontano dall'equilibrio.

Si può pensare a questo punto di dividere a loro volta i due sottosistemi in due parti ciascuno e così via, fino ad arrivare a suddividere il nostro sistema in tanti volumetti, infinitesimi dal punto di vista macroscopico in modo tale da essere considerati puntiformi nello spazio ma abbastanza grandi dal punto di vista microscopico da contenere numerose particelle, ognuno dei quali potrà essere considerato un sottosistema in equilibrio interno [3]. I parametri estensivi saranno allora definiti come funzioni di x al tempo t , cioè dei campi $U = U(x, t)$ e $N = N(x, t)$. Nonostante il sistema sia globalmente di non equilibrio, sfruttando l'equilibrio locale in ogni volumetto infinitesimo, possiamo scrivere, in analogia al caso semplice della suddivisione del sistema in due parti, l'entropia totale del sistema. Questa perciò, vista la sua dipendenza da $U(x, t)$ e $N(x, t)$, sarà un funzionale vincolato alla particolare scelta di $U(x, t)$ e $N(x, t)$ o, come nel seguito di questa tesi, più semplicemente alla scelta della sola $N(x, t)$

$$S = S[U, V, N] \tag{2.9}$$

$$S = S[N]. \tag{2.10}$$

Capitolo 3

Termodinamica della conduzione

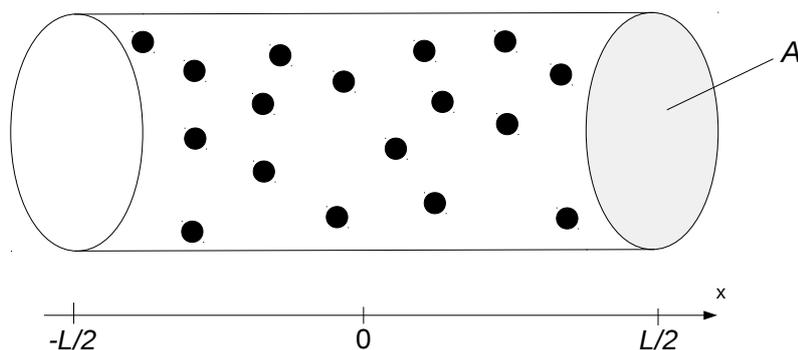


Figura 3.1: N_0 particelle distribuite in un cilindro di sezione A e lunghezza L

Consideriamo un sistema di N_0 particelle racchiuse all'interno di un cilindro di sezione A e raggio molto minore della lunghezza L . Il cilindro è termicamente, meccanicamente e chimicamente isolato. Si assume inoltre che le particelle siano distribuite uniformemente in ogni sezione trasversale del cilindro in modo tale da ridurre fondamentalmente il nostro problema tridimensionale ad uno ad una sola dimensione. Indicata con $N(x, t)$ la funzione di distribuzione tridimensionale delle particelle, cioè $N(x, t)$ è tale che $AN(x, t)dx$ è il numero di particelle contenute nell'intervallo $[x, x + dx]$ ¹,

¹Si noti che, in contrapposizione con il capitolo precedente dove N era un numero puro (il numero di particelle), $N(x, t)$ ha ora le dimensioni di $[\frac{1}{lunghezza^3}]$.

siamo interessati ai suoi momenti di ordine n :

$$N_n \equiv A \int_{-L/2}^{L/2} dx x^n N(x, t) \quad (3.1)$$

e ai momenti delle sue variazioni

$$\delta N_n \equiv A \int_{-L/2}^{L/2} dx x^n \delta N(x, t) = A \int_{-L/2}^{L/2} dx x^n (N'(x, t) - N(x, t)). \quad (3.2)$$

Se assumiamo che localmente il sistema sia in equilibrio (dove “localmente” va inteso considerando volumetti infinitesimi dal punto di vista macroscopico ma contenenti un gran numero di particelle, come spiegato al capitolo precedente) possiamo definire una densità di entropia locale $\sigma(N(x, t))$. L’entropia vincolata del sistema perciò diventa il funzionale

$$S[N] = A \int_{-L/2}^{L/2} dx \sigma(N(x, t)). \quad (3.3)$$

Una misura di quanto il sistema sia lontano dall’equilibrio è data dalla prima variazione

$$\delta S[N] \equiv S[N + \delta N] - S[N] \simeq -A \int_{-L/2}^{L/2} dx \frac{\mu}{T}(N(x, t)) \delta N(x, t), \quad (3.4)$$

dove $\mu/T \equiv -\partial\sigma/\partial N$ è il parametro intensivo locale associato al numero di particelle nella rappresentazione dell’entropia [2] e la variazione del profilo di densità $\delta N(x, t) \equiv N(x, t) - N_{eq}(x, t)$ deve soddisfare la condizione a contorno di pareti impermeabili $\delta N_0 = A \int_{-L/2}^{L/2} dx \delta N(x, t) = 0$. Nonostante all’equilibrio la distribuzione $N_{eq}(x)$ possa in generale essere non uniforme, si dovrà avere l’annullamento della prima variazione $\delta S[N_{eq}] = 0$ per la condizione di massimo dell’entropia all’equilibrio da cui deriva che μ/T è costante per ogni x , come si verifica prendendo come variazione di N la specifica ricollocazione di una particella da x_1 a x_2 , $\delta N(x) = [\delta(x - x_1) - \delta(x - x_2)]/A$ da cui

$$\begin{aligned} 0 &= \delta S[N_{eq}] = -A \int_{-L/2}^{L/2} dx \frac{\mu}{T}(N_{eq}(x)) \delta N(x) \\ &= -A \int_{-L/2}^{L/2} dx \frac{\mu}{T}(N_{eq}(x)) [\delta(x - x_1) - \delta(x - x_2)]/A \\ &= \frac{\mu}{T}(N_{eq}(x_2)) - \frac{\mu}{T}(N_{eq}(x_1)). \end{aligned} \quad (3.5)$$

L'espansione in serie di Taylor all'ordine quadratico di S intorno ad N_{eq} si riduce quindi a:

$$S[N] \simeq S[N_{eq}] + \frac{A}{2} \int_{-L/2}^{L/2} dx \left. \frac{\partial^2 \sigma}{\partial N^2} \right|_{N_{eq}(x)} \delta N(x, t)^2, \quad (3.6)$$

La derivata funzionale

$$\frac{\delta S[N]}{\delta N(x)} = \left. \frac{\partial^2 \sigma}{\partial N^2} \right|_{N_{eq}(x)} \delta N(x, t), \quad (3.7)$$

definisce la forza generalizzata (locale) di natura entropica, lineare nella fluttuazione δN e di intensità proporzionale alla risposta termodinamica $\partial^2 \sigma / \partial N^2$, che guida il sistema verso l'equilibrio.

Se il sistema è sufficientemente vicino all'equilibrio il parametro intensivo μ/T si può considerare liscio e regolare spazialmente come visto al paragrafo precedente. Nei casi in cui μ/T varia lentamente lungo x , alcune delle derivazioni viste sopra assumono un significato più trasparente.

Visto che la distribuzione $N(x, t)$ può essere caratterizzata tramite tutti i suoi momenti N_n ², possiamo pensare al funzionale dell'entropia come ad una semplice funzione di questi momenti:

$$S[N] \equiv S(N_0, N_1, \dots). \quad (3.8)$$

Considerando solo il momento zero N_0 ed il primo momento N_1 a destra e prendendo la derivata funzionale, otteniamo l'equazione

$$\frac{\delta S[N]}{\delta N(x)} = \frac{\partial S(N_0, N_1)}{\partial N_0} \frac{\delta N_0}{\delta N(x)} + \frac{\partial S(N_0, N_1)}{\partial N_1} \frac{\delta N_1}{\delta N(x)}, \quad (3.9)$$

Ricordando $N_n = A \int_{-L/2}^{L/2} dx x^n N(x, t)$ abbiamo

$$-\frac{\mu}{T}(x, t) = -\frac{\bar{\mu}}{T} + \frac{\partial S(N_0, N_1)}{\partial N_1} x, \quad (3.10)$$

²Basta passare alla trasformata di Fourier di $N(x, t)$ e sviluppare in serie di Taylor attorno a $k = 0$, ricordando che una funzione è caratterizzata completamente dall'insieme dei coefficienti del suo sviluppo in serie di Taylor e che la sua trasformata di Fourier può invertita per tornare alla funzione di partenza

$$\begin{aligned} \tilde{N}(k, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx e^{-ikx} N(x, t) - \frac{ik}{\sqrt{2\pi}} \left(\int dx x e^{-ikx} N(x, t) \right) \Big|_{k=0} - \frac{k^2}{\sqrt{2\pi}} \left(\int dx x^2 e^{-ikx} N(x, t) \right) \Big|_{k=0} + \dots \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx N(x, t) - \frac{ik}{\sqrt{2\pi}} \int dx x N(x, t) - \frac{k^2}{\sqrt{2\pi}} \int dx x^2 N(x, t) + \dots \end{aligned}$$

dove, come si vede, i coefficienti dello sviluppo sono i momenti di $N(x, t)$ a meno di fattori algebrici.

dove $\bar{\mu}/T$ è il parametro intensivo globale del sistema.

μ/T è funzione di (x, t) , in particolare se considero il suo sviluppo rispetto a x calcolato attorno $x = 0$

$$-\frac{\mu}{T}(x, t) = -\frac{\mu(0, t)}{T} - \nabla_x \frac{\mu}{T}(0, t) x + \dots \quad (3.11)$$

per confronto tra (3.10) e (3.11) otteniamo

$$\frac{\partial S(N_0, N_1)}{\partial N_1} = -\nabla_x \frac{\mu}{T}(0, t). \quad (3.12)$$

La forza termodinamica che riporta il sistema all'equilibrio è vista ora come il gradiente del parametro intensivo μ/T . Data la condizione di pareti impermeabili adottata nel nostro sistema, N_0 (il numero di particelle contenute nel cilindro), essendo lo stesso per ogni distribuzione, non è un parametro termodinamico rilevante e può essere quindi ignorato. Indicando $N_{1,eq}$ il primo momento di N_{eq} , l'approssimazione di fluttuazione si può scrivere ora

$$S(N_1) \simeq S(N_{1,eq}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial N_1^2} \Big|_{N_{1,eq}} \delta N_1^2. \quad (3.13)$$

Considerando (3.11) e (3.12) si ottiene

$$-\nabla_x \frac{\mu}{T}(0, t) \simeq \frac{\partial^2 S}{\partial N_1^2} \Big|_{N_{1,eq}} \delta N_1(t), \quad (3.14)$$

La derivata temporale di δN_1 è strettamente legata al flusso J_N . Prendiamo per semplicità uno stato quasi-stazionario all'interno del cilindro, cioè una situazione in cui i parametri termodinamici sono pressoché indipendenti dal tempo. Uno stato quasi-stazionario può realizzarsi solo in presenza di flussi uniformi. Il numero di particelle che entrano in un arbitrario volumetto in un determinato intervallo di tempo deve essere necessariamente uguale al numero di quelle che ne escono. Assunto ciò $J_N(x, t) = \overline{J_N}(t)$ per $x \in [-L/2, L/2]$ (varia lentamente in t) e $J_N(x, t) = 0$ per $x \notin [-L/2, L/2]$, abbiamo

$$\nabla_x J_N(x, t) = \overline{J_N}(t) [\delta(x + L/2) - \delta(x - L/2)]. \quad (3.15)$$

Questo risultato, considerata l'equazione di continuità

$$\partial_t \delta N(x, t) = \partial_t N(x, t) = -\nabla_x J_N(x, t) \quad (3.16)$$

dove il primo passaggio è giustificato dal fatto che $\partial_t N_{eq} = 0$, implica che

$$\begin{aligned}\partial_t \delta N_1(t) &= \partial_t A \int_{-L/2}^{L/2} dx x \delta N(x, t) = A \int_{-L/2}^{L/2} dx x \partial_t N(x, t) \\ &= - \int_{-L/2}^{L/2} dx x \overline{J_N}(t) [\delta(x + L/2) - \delta(x - L/2)] \\ &= -AL \overline{J_N}(t).\end{aligned}\tag{3.17}$$

Questo legame fa intuire come $\delta N_1(t)$ sia una grandezza fondamentale attraverso cui studiare la regressione del sistema all' equilibrio.

3.1 Dinamica della regressione all'equilibrio secondo Onsager

Consideriamo una piccola fluttuazione al tempo t_0 che, per quanto visto sopra, può essere monitorata attraverso il primo momento del profilo di densità, $\delta N_1(t_0)$. Secondo Onsager [1], la forza termodinamica che determina il comportamento di δN_1 non dipende dal fatto che la fluttuazione sia spontanea oppure generata dall'applicazione di un campo esterno o un reservoir. Inoltre, è possibile provare [4] che il comportamento più probabile per di $\overline{\delta N_1}(t_0 + \tau)$ con $|\tau| \ll 1$ è lineare sia rispetto alla forza termodinamica che al tempo:

$$\overline{\delta N_1}(t_0 + \tau) \underset{|\tau| \ll 1}{\simeq} \delta N_1(t_0) - |\tau| \frac{\Lambda}{2} \nabla_x \frac{\mu}{T}(0, t_0),\tag{3.18}$$

dove Λ è un coefficiente positivo che racchiude le proprietà di trasporto del sistema. L'equazione (3.18) si applica a τ più grandi dei tempi tipici della scala microscopica della dinamica delle molecole, ma tuttavia piccoli rispetto ai tempi caratteristici dell'evoluzione macroscopica significativa del sistema. In termini del flusso, ricordando la (3.17), possiamo riscrivere la (3.18) come

$$\overline{J_N}(t_0 + \tau) \simeq \frac{1}{AL} \frac{\delta N_1(t_0 + \tau) - \delta N_1(t_0)}{|\tau|} = -\frac{\Lambda}{2AL} \nabla_x \frac{\mu}{T}(0, t_0).\tag{3.19}$$

Se dividiamo il parametro intensivo μ/T nel potenziale chimico μ e nella temperatura T , dove quest'ultima si può assumere uniforme lungo tutto il sistema, la (3.19) può essere riscritta come *la prima legge di Fick* [5]:

$$\overline{J_N} = -D \nabla_x N,\tag{3.20}$$

con

$$D \equiv \frac{\Lambda}{2AL} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial N}\tag{3.21}$$

il coefficiente di diffusione.

Per τ più grandi invece, per evoluzioni dinamiche sia gaussiane che markoviane il teorema di Doob [6,7] assicura un decadimento esponenziale della fluttuazione dato da

$$\overline{\delta N_1}(t_0 + \tau) = \delta N_1(t_0) e^{-\frac{\lambda|\tau|}{2}}, \quad (3.22)$$

dove λ è un coefficiente che rappresenta la risposta dinamica del sistema.

Capitolo 4

Moto browniano

Tra tutti i sistemi dinamici possibili andiamo ora a studiare un caso particolare, abbastanza semplice da permetterci di risolverlo anche analiticamente, cioè quello di un sistema di particelle in moto browniano.

Il moto browniano deve il suo nome a Robert Brown, un botanico. Nel 1827, osservando al microscopio piccole particelle di polline all'interno di una goccia di liquido egli notò che queste, seppur in una situazione di apparente equilibrio, si trovavano in continuo movimento e che questosi sviluppava lungo direzioni casuali. A spiegarne la causa fu però Albert Einstein che, nel 1905, pubblicò un articolo nel quale illustrò nel dettaglio la natura di questo moto, individuata nei numerosi urti contro le molecole d'acqua.

4.1 Dinamica browniana di una particella

Lo spostamento $\vec{x}(t)$ di una particella di massa m immersa in una soluzione (considerate le molecole del fluido, presenti in gran numero, molto più piccole e leggere rispetto ad essa) è governato dalla legge

$$m\ddot{\vec{x}} = -\frac{\ddot{\vec{x}}}{\mu} - \frac{\partial\nu}{\partial\vec{x}} + \vec{f}_{random}(t). \quad (4.1)$$

Agiscono tre forze sulla particella: la prima è una forza d'attrito dovuta alla viscosità del fluido, la seconda è la forza dovuta ad un potenziale esterno $\nu(\vec{x})$ e l'ultima una forza casuale con media zero provocata dagli urti con le molecole del fluido. Per tempi sufficientemente lunghi il termine viscoso domina quello inerziale e possiamo dunque ignorare il termine di accelerazione. L'eq.(4.1) si riduce allora all'equazione di Langevin [8]:

$$\dot{\vec{x}} = \vec{v}(\vec{x}) + \vec{\eta}(t), \quad (4.2)$$

dove $\vec{v}(\vec{x}) = -\mu\partial\nu/\partial\vec{x}$ è la velocità deterministica (che per il nostro sistema descritto al capitolo 3 è nulla e verrà dunque posta a 0 nei capitoli successivi, terminata questa discussione generale).

La velocità stocastica, $\vec{\eta}(t) = \mu\vec{f}_{random}(t)$, ha media zero,

$$\langle\vec{\eta}(t)\rangle = 0. \quad (4.3)$$

Sulla base del teorema del limite centrale si assume inoltre che la distribuzione di probabilità per $\vec{\eta}(t)$ sia gaussiana [8] cioè

$$P[\vec{\eta}(t)] \propto e^{-\int d\tau \frac{\eta(\tau)^2}{4D}}. \quad (4.4)$$

Componenti diverse di questa velocità stocastica sono indipendenti l'una dall'altra, così come calcolate a tempi differenti, in formule

$$\langle\eta_\alpha(t)\eta_\beta(t')\rangle = 2D\delta_{\alpha\beta}\delta(t-t'). \quad (4.5)$$

Il parametro D è legato alla diffusione delle particelle nel fluido. In assenza di potenziali esterni, $\nu(\vec{x}) = 0$, la posizione di una particella al tempo t è data da

$$\vec{x}(t) = \vec{x}(0) + \int_0^t d\tau\vec{\eta}(\tau). \quad (4.6)$$

Naturalmente $\vec{x}(t) - \vec{x}(0)$ che è la somma di variabili casuali gaussiane è essa stessa distribuita gaussianamente con media zero e varianza, ricordando la (4.5),

$$\langle(\vec{x}(t) - \vec{x}(0))^2\rangle = \int_0^t d\tau_1 d\tau_2 \langle\vec{\eta}(\tau_1)\vec{\eta}(\tau_2)\rangle = 6Dt. \quad (4.7)$$

Denotiamo ora con $P(\vec{x}, t) = \langle\vec{x}|P(t)|0\rangle$ la densità di probabilità di trovare la particella in \vec{x} al tempo t con la condizione che a $t = 0$ fosse in $x = 0$. Questa probabilità può essere costruita ricorsivamente notando che una particella trovata in \vec{x} al tempo $t + \epsilon$ deve essere arrivata da qualche altro punto \vec{x}' a t . Sommando tutte queste probabilità si ottiene

$$P(\vec{x}, t + \epsilon) = \int d^3\vec{x}' P(\vec{x}', t) \langle\vec{x}|P(\epsilon)|\vec{x}'\rangle, \quad (4.8)$$

con $\langle\vec{x}|P(\epsilon)|\vec{x}'\rangle$ il tasso di transizione. Per $\epsilon \ll 1$,

$$\vec{x} = \vec{x}' + \vec{v}(\vec{x}')\epsilon + \vec{\eta}_\epsilon, \quad (4.9)$$

dove $\vec{\eta}_\epsilon = \int_t^{t+\epsilon} d\tau \vec{\eta}(\tau)$.

Da (4.3) e (4.5) si ricava allora che $\langle\vec{\eta}_\epsilon\rangle = 0$ e $\langle\vec{\eta}_\epsilon^2\rangle = 6D\epsilon$.

Seguendo (4.4)

$$P(\vec{\eta}_\epsilon) = \left(\frac{1}{4\pi D\epsilon}\right)^{3/2} e^{-\frac{\eta_\epsilon^2}{4D\epsilon}}. \quad (4.10)$$

Il tasso di transizione non è altro che la probabilità di trovare di trovare un $\vec{\eta}_\epsilon$ della giusta intensità secondo la (4.19) cioè

$$\begin{aligned}\langle \vec{x} | P(\epsilon) | \vec{x}' \rangle &= P(\eta_\epsilon) = \left(\frac{1}{4\pi D\epsilon} \right)^{3/2} e^{-\frac{(\vec{x}-\vec{x}'-\epsilon\vec{v}(\vec{x}'))^2}{4D\epsilon}} \\ &= \left(\frac{1}{4\pi D\epsilon} \right)^{3/2} e^{-\epsilon\frac{(\vec{x}-\vec{v}(\vec{x}))^2}{4D}}\end{aligned}\quad (4.11)$$

La relazione ricorsiva (4.8) si può scrivere ora come

$$P(\vec{x}, t) = \int d^3x' \left(\frac{1}{4\pi D\epsilon} \right)^{3/2} e^{-\frac{(\vec{x}-\vec{x}'-\epsilon\vec{v}(\vec{x}'))^2}{4D\epsilon}} P(\vec{x}', t - \epsilon), \quad (4.12)$$

e, con il cambio di variabili

$$\begin{aligned}\vec{y} &= \vec{x}' + \epsilon\vec{v}(\vec{x}') - \vec{x} \\ d^3y &= d^3x'(1 + \epsilon\nabla \cdot \vec{v}(\vec{x}')) = d^3x'(1 + \epsilon\nabla \cdot \vec{v}(\vec{x}) + \mathcal{O}(\epsilon^2)).\end{aligned}\quad (4.13)$$

Conservando solo i termini di ordine ϵ , otteniamo

$$\begin{aligned}P(\vec{x}, t) &= [1 - \epsilon\nabla \cdot \vec{v}(\vec{x})] \int d^3y \left(\frac{1}{4\pi D\epsilon} \right)^{3/2} e^{-\frac{y^2}{4D\epsilon}} P(\vec{x} + \vec{y} - \epsilon\vec{v}(\vec{x}), t - \epsilon) \\ &= [1 - \epsilon\nabla \cdot \vec{v}(\vec{x})] \int d^3y \left(\frac{1}{4\pi D\epsilon} \right)^{3/2} e^{-\frac{y^2}{4D\epsilon}} \\ &\quad \times [P(\vec{x}, t) + (\vec{y} - \epsilon\vec{v}(\vec{x})) \cdot \nabla P + \frac{y_i y_j - 2\epsilon y_i v_j + \epsilon^2 v_i v_j}{2} \nabla_i \nabla_j P - \epsilon \frac{\partial P}{\partial t} + \mathcal{O}(\epsilon^2)] \\ &= [1 - \epsilon\nabla \cdot \vec{v}(\vec{x})] [P - \epsilon\vec{v} \cdot \nabla P + \epsilon D \nabla^2 P - \epsilon \frac{\partial P}{\partial t} + \mathcal{O}(\epsilon^2)].\end{aligned}\quad (4.14)$$

Riordinando i termini di ordine ϵ e trascurando quelli di ordine superiore si giunge finalmente all'*equazione di Fokker-Planck* [8]:

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0, \quad \text{con} \quad \vec{J} = \vec{v}P - D\nabla P. \quad (4.15)$$

L'equazione di Fokker-Planck è semplicemente la legge di conservazione della probabilità. La corrente di probabilità ha una componente deterministica $\vec{v}P$ e una stocastica $-D\nabla P$.

Nel seguito andremo a risolverla analiticamente trovando così l'espressione della distribuzione di probabilità che, infine, collegheremo alla distribuzione di particelle del sistema, una volta supposto che il loro moto sia browniano.

4.2 Risoluzione analitica dell'equazione di diffusione

Torniamo dunque al sistema del cilindro descritto al capitolo 3 contenente N_0 particelle e ipotizziamo che queste seguano una dinamica browniana. La $P(x, t)$ della sezione precedente diventerà dunque la probabilità che una particella si trovi in x al tempo t .

Il potenziale esterno $\nu(\vec{x})$ è nullo nel nostro caso e così dunque la velocità deterministica $\vec{v}(\vec{x})$, inoltre la diffusione avviene lungo un'unica direzione x . La (4.15) diventa allora

$$\partial_t P(x, t) = D \partial_x^2 P(x, t) \quad (4.16)$$

Consideriamo l'equazione

$$\partial_t P(x, t|x_0, t_0) = D \partial_x^2 P(x, t|x_0, t_0) \quad (4.17)$$

con la condizione iniziale che a $t \rightarrow t_0$ la particella si trovi a $x = x_0$

$$P(x, t \rightarrow t_0|x_0, t_0) = \delta(x - x_0) \quad (4.18)$$

e condizioni a contorno riflettenti, cioè le particelle sono vincolate a rimanere all'interno del cilindro, che implica dunque l'annullamento del flusso sulle pareti in quanto le particelle incidenti rimbalzano elasticamente invertendo la direzione di moto

$$\begin{aligned} j(x_1, t|x_0, t_0) &= 0 \\ j(x_2, t|x_0, t_0) &= 0. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Per la *prima legge di Fick* (3.20) allora

$$\partial_x P(x_1, t|x_0, t_0) = \partial_x P(x_2, t|x_0, t_0) = 0. \quad (4.20)$$

La soluzione $P(x, t|x_0, t_0)$ è chiamata funzione di Green. Dalla linearità dell'equazione, una qualsiasi soluzione dell'equazione di Fokker-Plank (4.16)

$$\partial_t P(x, t) = D \partial_x^2 P(x, t)$$

con condizione iniziale $P(x_0, t_0)$ e stesse condizioni a contorno è ottenuta come

$$P(x, t) = \int dx_0 P(x, t|x_0, t_0) P(x_0, t_0) \quad (4.21)$$

4.2.1 Metodo della separazione delle variabili

Assumiamo che la soluzione sia separabile

$$P(x, t|x_0, t_0) = X(x|x_0) \cdot T(t|t_0). \quad (4.22)$$

Allora,

$$T'(t|t_0) X(x|x_0) = D T(t|t_0) X''(x|x_0) \quad (4.23)$$

\Downarrow

$$\frac{1}{D} \frac{T'(t|t_0)}{T(t|t_0)} = \frac{X''(x|x_0)}{X(x|x_0)} \equiv -\lambda^2. \quad (4.24)$$

Risolviamo la parte dipendente da t

$$T'(t|t_0) = -\lambda^2 D T(t|t_0) \quad (4.25)$$

\Downarrow

$$T(t|t_0) = T(t_0) e^{-\lambda^2 D (t-t_0)}. \quad (4.26)$$

Per quanto riguarda la parte dipendente da x abbiamo

$$X''(x|x_0) + \lambda^2 X(x|x_0) = 0 \quad (4.27)$$

con condizioni a contorno

$$X'(x_1|x_0) = X'(x_2|x_0) = 0 \quad (4.28)$$

(chiamato *problema di Sturm-Liouville*).

Si mostra facilmente che per $\lambda^2 \leq 0$ si ottengono solo soluzioni banali o non compatibili che la nostra condizione di partenza (4.18), perciò imponiamo $\lambda > 0$. Se ora introduciamo il cambio di variabile $z = x - x_1$ e definiamo $L \equiv x_2 - x_1$ ($z \in [0, L]$), ponendo $Z(z|z_0) \equiv X(x(z)|x_0(z_0))$ possiamo riscrivere (4.27) come

$$Z''(z|z_0) + \lambda^2 Z(z|z_0) = 0 \quad (4.29)$$

con condizioni a contorno

$$Z'(0|z_0) = Z'(L|z_0) = 0. \quad (4.30)$$

La soluzione generale allora si potrà scrivere come

$$Z(z|z_0) = A_\lambda(z_0) \sin(\lambda z) + B_\lambda(z_0) \cos(\lambda z) \quad (4.31)$$

con

$$Z'(z|z_0) = \lambda A_\lambda(z_0) \cos(\lambda z) - \lambda B_\lambda(z_0) \sin(\lambda z) \quad (4.32)$$

e condizioni a contorno

$$\begin{cases} Z'(0|z_0) = 0 & \Leftrightarrow A_\lambda(z_0) = 0 \\ Z'(L|z_0) = 0 & \Leftrightarrow B_\lambda(z_0) \sin(\lambda L) = 0. \end{cases} \quad (4.33)$$

Ora per non ottenere una soluzione banale imponiamo $B_\lambda(z_0) \neq 0$ da cui deriva

$$\sin(\lambda L) = 0 \Rightarrow \lambda = \lambda_n = \frac{n\pi}{L} \quad n = 0, \pm 1, \dots \quad (4.34)$$

Ricordando (4.22) e sommando su tutti gli n otteniamo la soluzione generale

$$P(z, t|z_0, t_0) = T(t_0) \sum_{n=0}^{+\infty} B_{\lambda_n}(z_0) \cos\left(\frac{n\pi}{L}z\right) e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 D(t-t_0)}. \quad (4.35)$$

Cerchiamo ora di determinare i coefficienti $T(t_0)$ e $B_{\lambda_n}(z_0)$. Per ricavare $B_{\lambda_n}(z_0)$ imponiamo la condizione iniziale

$$P(z, t \rightarrow t_0|z_0, t_0) = \delta(z - z_0) \quad (\text{con } z_0 = x_0 - x_1) \quad (4.36)$$

ottenendo

$$T(t_0) \sum_{n=0}^{+\infty} B_{\lambda_n}(z_0) \cos\left(\frac{n\pi}{L}z\right) = \delta(z - z_0). \quad (4.37)$$

Per invertire quest'ultima equazione dobbiamo identificare delle condizioni di ortogonalità adatte. Innanzitutto notiamo che per $n > 0$

$$\int_0^L dz \cos\left(\frac{n\pi}{L}z\right) = \int_0^{n\pi} dz' \frac{L}{n\pi} \cos(z') = \frac{L}{n\pi} [\sin(n\pi) - \sin(0)] = 0 \quad (4.38)$$

mentre per $n = 0$

$$\int_0^L dz \cos(0) = L. \quad (4.39)$$

Inoltre, ricordando la formula trigonometrica $\cos \alpha \cos \beta = \frac{\cos(\alpha-\beta) + \cos(\alpha+\beta)}{2}$, per $n > 0, m > 0$

$$\begin{aligned} \int_0^L dz \cos\left(\frac{n\pi}{L}z\right) \cos\left(\frac{m\pi}{L}z\right) &= \frac{1}{2} \int_0^L dz \left[\cos\left(\frac{(n-m)\pi}{L}z\right) \cos\left(\frac{(n+m)\pi}{L}z\right) \right] \\ &= \frac{1}{2} \delta_{nm} L = \frac{L}{2} \delta_{nm}. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Integrando l'equazione (4.37) perciò otteniamo

$$\int_0^L dz T(t_0) \sum_{n=0}^{+\infty} B_{\lambda_n}(z_0) \cos\left(\frac{n\pi}{L}z\right) = \int_0^L dz \delta(z - z_0) \quad (4.41)$$

da cui

$$T(t_0) B_{\lambda_0}(z_0) L = 1 \Rightarrow T(t_0) B_{\lambda_0}(z_0) = \frac{1}{L}. \quad (4.42)$$

Moltiplicando l'equazione per $\cos\left(\frac{m\pi}{L}z\right)$ e integrando abbiamo

$$\begin{aligned} \int_0^L dz T(t_0) \sum_{n=0}^{+\infty} B_{\lambda_n}(z_0) \cos\left(\frac{n\pi}{L}z\right) \cos\left(\frac{m\pi}{L}z\right) \\ = \int_0^L dz \cos\left(\frac{m\pi}{L}z\right) \delta(z - z_0) \end{aligned} \quad (4.43)$$

$$T(t_0) B_{\lambda_m}(z_0) \frac{L}{2} = \cos\left(\frac{m\pi}{L}z_0\right) \Rightarrow T(t_0) B_{\lambda_m}(z_0) = \frac{2}{L} \cos\left(\frac{m\pi}{L}z_0\right). \quad (4.44)$$

Possiamo allora riscrivere la soluzione generale (4.35) come

$$P(z, t|z_0, t_0) = \frac{1}{L} + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{+\infty} \cos\left(\frac{n\pi}{L}z_0\right) \cos\left(\frac{n\pi}{L}z\right) e^{-(\frac{n\pi}{L})^2 D(t-t_0)}. \quad (4.45)$$

Come ultimo passaggio torniamo alla variabile di partenza $x = z + x_1$ prendendo $x_1 = -\frac{L}{2}$ e $x_2 = \frac{L}{2}$,

$$P(x, t|x_0, t_0) = \frac{1}{L} + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{+\infty} \cos\left(n\pi \frac{2x_0 + L}{2L}\right) \cos\left(n\pi \frac{2x + L}{2L}\right) e^{-(\frac{n\pi}{L})^2 D(t-t_0)}. \quad (4.46)$$

Scegliamo ora la condizione iniziale (4.8) nel nostro sistema (la stessa che verrà usata in seguito anche nelle simulazioni) e in particolare consideriamo la situazione fortemente di non equilibrio in cui le particelle all'istante iniziale $t = t_0 = 0$ siano tutte concentrate in $x_0 = L/2$, e quindi

$$P(x_0, 0) = \delta(x_0 - L/2). \quad (4.47)$$

Da (4.21) ricaviamo

$$\begin{aligned} P(x, t) &= \int dx_0 P(x, t|x_0, 0) P(x_0, 0) = \int dx_0 P(x, t|x_0, 0) \delta(x_0 - L/2) \\ &= \frac{1}{L} + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{+\infty} \cos(n\pi) \cos\left(n\pi \frac{2x + L}{2L}\right) e^{-(\frac{n\pi}{L})^2 Dt} \end{aligned} \quad (4.48)$$

Passiamo ora alla densità di particelle $N(x, t)$

$$N(x, t) = \frac{N_0}{A} P(x, t) = \frac{N_0}{AL} + \frac{2N_0}{AL} \sum_{n=1}^{+\infty} \cos(n\pi) \cos\left(n\pi \frac{2x + L}{2L}\right) e^{-(\frac{n\pi}{L})^2 Dt}. \quad (4.49)$$

Si può notare innanzitutto che $\lim_{t \rightarrow \infty} N(x, t) = \frac{N_0}{AL}$, dove $\frac{N_0}{AL} \equiv N_{eq}(x)$ in quanto ci si aspetta che, per la simmetria del problema, $N_{eq}(x)$ sia proprio la distribuzione uniforme delle particelle. La funzione di distribuzione (4.49) tende dunque a quella di equilibrio per $t \gg 1$, come prevedibile. Calcoliamo ora la variazione del primo momento di $N(x, t)$, definita in (3.2)

$$\begin{aligned} \delta N_1(t) &= A \int_{-L/2}^{L/2} dx x \left(\frac{N_0}{AL} + \frac{2N_0}{AL} \sum_{n=1}^{+\infty} \cos(n\pi) \cos\left(n\pi \frac{2x+L}{2L}\right) e^{-(\frac{n\pi}{L})^2 Dt} - \frac{N_0}{AL} \right) \\ &= \frac{2N_0}{L} \sum_{n=1}^{+\infty} \cos(n\pi) e^{-(\frac{n\pi}{L})^2 Dt} \int_{-L/2}^{L/2} dx x \cos\left(n\pi \frac{2x+L}{2L}\right) \end{aligned} \quad (4.50)$$

Utilizzando il cambio di variabile

$$\begin{aligned} y &= n\pi \frac{2x+L}{2L} \\ dy &= \frac{n\pi}{L} dx \end{aligned} \quad (4.51)$$

si ottiene

$$\begin{aligned} \delta N_1(t) &= \frac{2N_0}{L} \sum_{n=1}^{+\infty} \cos(n\pi) e^{-(\frac{n\pi}{L})^2 Dt} \int_0^{n\pi} \frac{L}{n\pi} dy \left(\frac{yL}{n\pi} - \frac{L}{2} \right) \cos(y) \\ &= \frac{2N_0L}{\pi^2} \sum_{n=1}^{+\infty} \cos(n\pi) \frac{1}{n^2} (\cos(n\pi) - 1) e^{-(\frac{n\pi}{L})^2 Dt} \end{aligned} \quad (4.52)$$

Si può notare che per n pari il fattore $\cos(n\pi) = 1$, possiamo allora scrivere

$$\delta N_1(t) = \frac{4N_0L}{\pi^2} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-(\frac{(2n+1)\pi}{L})^2 Dt} \quad (4.53)$$

L'esponenziale fa sì che il termine con $n = 1$, per $t \gg 1$, sia di gran lunga quello dominante nella sommatoria, trascurando allora gli altri termini ricaviamo

$$\delta N_1(t) = \frac{4N_0L}{\pi^2} e^{-(\frac{\pi}{L})^2 Dt} \quad (4.54)$$

Confrontando con la (3.22) si nota dunque che il decadimento esponenziale delle fluttuazioni responsabili dell'allontanamento dall'equilibrio è verificato. È possibile a questo punto ricavare in particolare la relazione tra λ e D

$$\lambda = \frac{2\pi^2}{L^2} D. \quad (4.55)$$

Si nota dunque che il coefficiente di risposta dinamica del sistema λ , responsabile della rapidità con cui il sistema torna all' equilibrio, dipende sia dal coefficiente di trasporto D , e quindi dal particolare processo di diffusione in atto, sia dalla specifica geometria del sistema.

4.3 Analisi dei risultati ottenuti

Riproducendo la dinamica browniana tramite una simulazione è possibile verificare numericamente i risultati ottenuti in maniera analitica nel capitolo precedente. Verifichiamo innanzitutto l'equazione (4.49), riportata sotto, che fornisce la densità di particelle $N(x, t)$

$$N(x, t) = \frac{N_0}{AL} + \frac{2N_0}{AL} \sum_{n=1}^{+\infty} \cos(n\pi) \cos\left(n\pi \frac{2x+L}{2L}\right) e^{-(\frac{n\pi}{L})^2 Dt}.$$

Vogliamo mostrare che il decadimento esponenziale fa sì che la sommatoria su n possa essere troncata dopo soli pochi termini ottenendo un' approssimazione già molto buona; per tempi abbastanza lunghi, in particolare, si otterrà un comportamento soddisfacente anche considerando unicamente il primo termine. Le espressioni di $N(x, t)$ troncate rispettivamente al primo, secondo e terzo termine della sommatoria saranno allora

$$N(x, t) = \frac{N_0}{AL} - \frac{2N_0}{AL} \cos\left(\pi \frac{2x+L}{2L}\right) e^{-(\frac{\pi}{L})^2 Dt} \quad (4.56)$$

$$N(x, t) = \frac{N_0}{AL} + \frac{2N_0}{AL} \sum_{n=1}^2 \cos(n\pi) \cos\left(n\pi \frac{2x+L}{2L}\right) e^{-(\frac{n\pi}{L})^2 Dt} \quad (4.57)$$

$$N(x, t) = \frac{N_0}{AL} + \frac{2N_0}{AL} \sum_{n=1}^3 \cos(n\pi) \cos\left(n\pi \frac{2x+L}{2L}\right) e^{-(\frac{n\pi}{L})^2 Dt} \quad (4.58)$$

Osservando la figura 4.1 si può notare che a tempi piccoli l' approssimazione (4.56) non è soddisfacente, tuttavia, aggiungendo appena un paio di termini e passando quindi all' equazione (4.58) si raggiunge subito un buon accordo con i dati simulati. La figura 4.2 mostra invece che per tempi più grandi l' espressione (4.56) risulta più che sufficiente a riprodurre bene i dati. È possibile verificare anche l' equazione (4.53), riportata qui sotto, sovrapponendo la funzione analitica ricavata in precedenza ai dati simulati.

$$\delta N_1(t) = \frac{4N_0L}{\pi^2} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-(\frac{(2n+1)\pi}{L})^2 Dt}$$

Anche in questo caso è possibile evidenziare come il fattore esponenziale faccia sì che a tempi abbastanza elevati il primo termine della sommatoria sia quello dominante e riproduca adeguatamente i dati (fig 4.3). Se vogliamo però analizzare il comportamento di $\delta N_1(t)$ per tempi piccoli (fig. 4.4) saranno necessari anche in questo caso ulteriori termini della sommatoria

$$\delta N_1(t) = \frac{4N_0L}{\pi^2} e^{-\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 Dt} \quad (4.59)$$

$$\delta N_1(t) = \frac{4N_0L}{\pi^2} \sum_{n=0}^1 \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\left(\frac{(2n+1)\pi}{L}\right)^2 Dt} \quad (4.60)$$

$$\delta N_1(t) = \frac{4N_0L}{\pi^2} \sum_{n=0}^2 \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\left(\frac{(2n+1)\pi}{L}\right)^2 Dt} \quad (4.61)$$

$$N_0=10000 \quad L=100 \quad t=800 \quad D=0.5$$

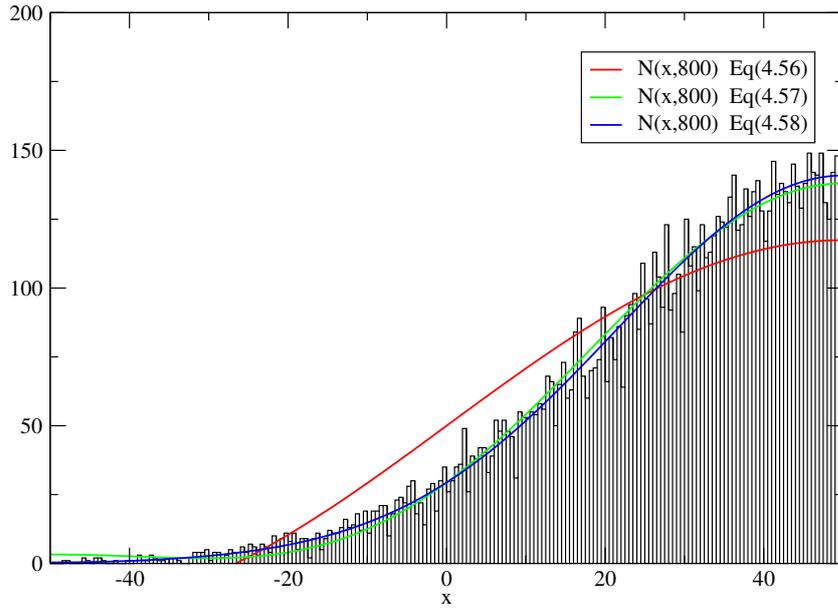


Figura 4.1: distribuzione $N(x, 800)$ delle particelle

$N_0=10000$ $L=100$ $t=2000$ $D=0.5$

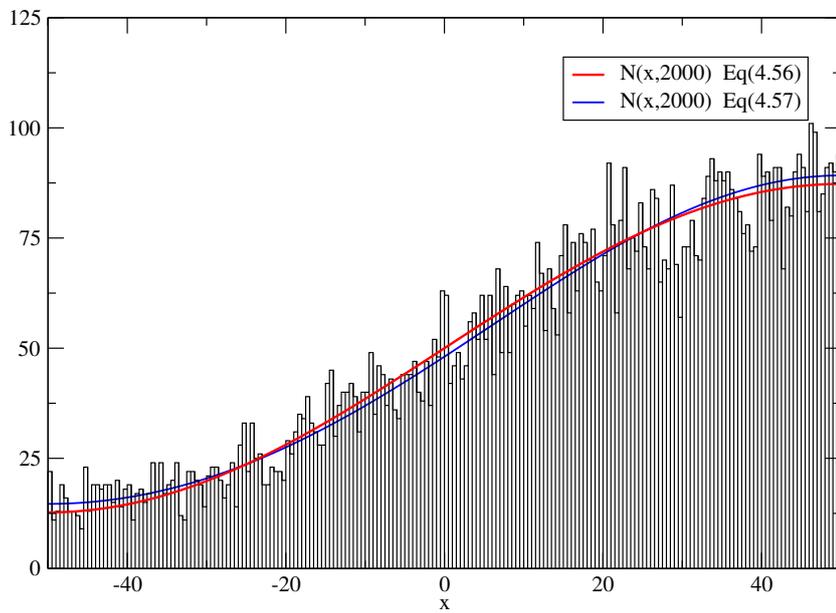


Figura 4.2: distribuzione $N(x, 2000)$ delle particelle

$N_0=10000$ $L=100$ $D=0.5$

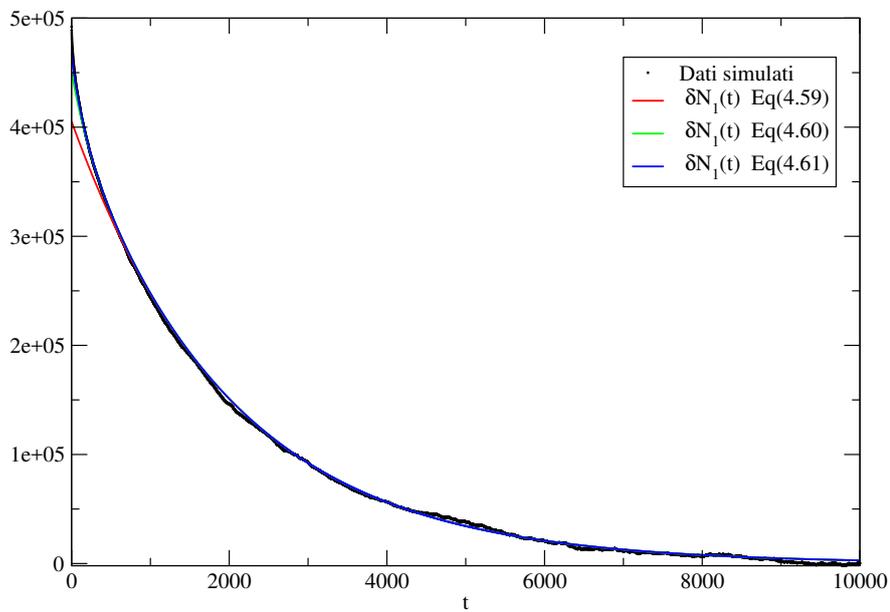


Figura 4.3: $\delta N_1(t)$, decadimento esponenziale

$N_0=10000$ $L=100$ $D=0.5$

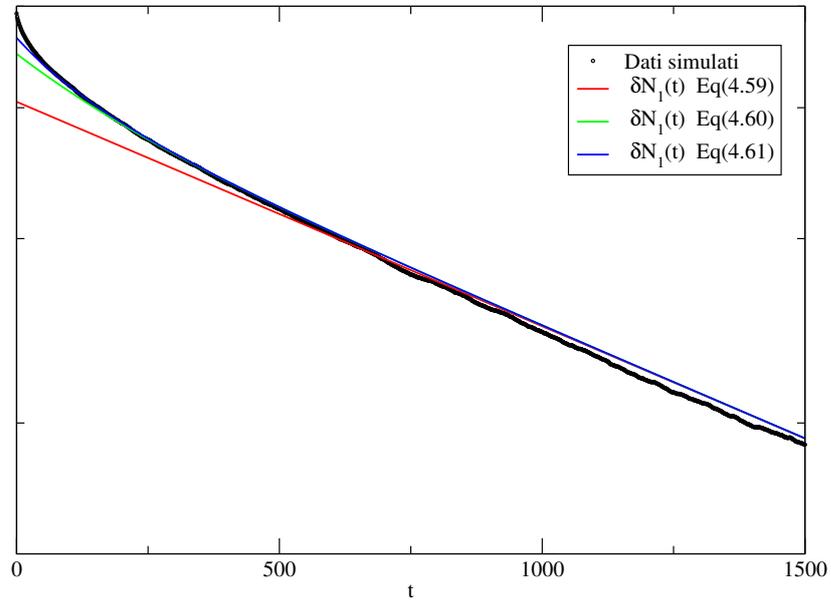


Figura 4.4: $\delta N_1(t)$, focus per tempi piccoli

$N_0=10000$ $L=100$ $D=0.5$

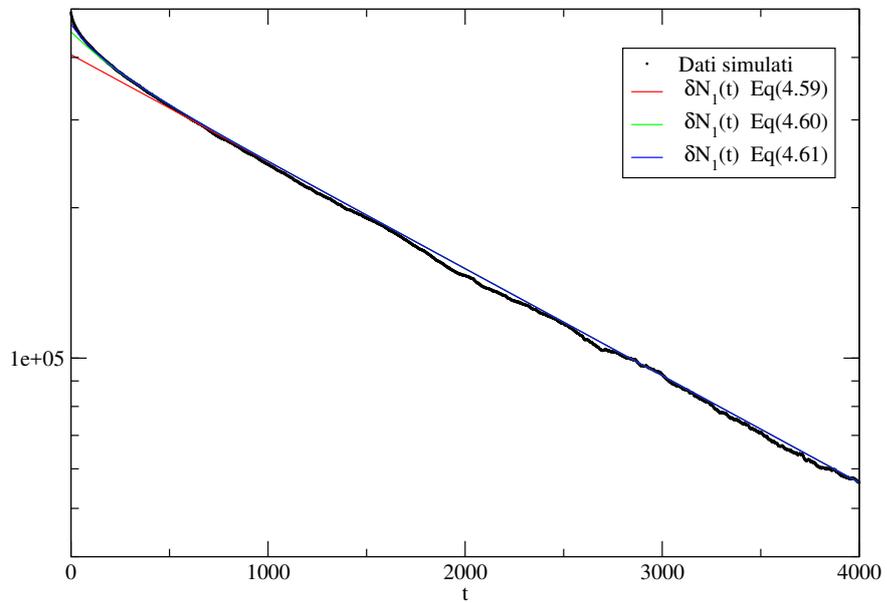


Figura 4.5: $\delta N_1(t)$, scala logaritmica

Capitolo 5

Conclusioni

In questa tesi, partendo una discussione generale sulla termodinamica dei processi conduttivi, si è arrivati a studiare la regressione all'equilibrio di un sistema leggermente perturbato. Utilizzando l'approssimazione di fluttuazione e il principio di massimizzazione dell'entropia si è ricavata l'espressione della forza termodinamica responsabile del ritorno all'equilibrio del sistema. Affrontando il caso specifico della diffusione di materia si è ricavata la prima legge di Fick e il teorema di Doob ha assicurato [6,7] che il sistema regredisce all'equilibrio tramite un decadimento esponenziale delle fluttuazioni. Si è preso quindi in esame il caso particolare del moto browniano, che è stato affrontato sia in maniera analitica, con la risoluzione dell'equazione di Fokker-Planck, che numerica, con varie simulazioni. Si è così potuto mostrare, almeno per questa dinamica specifica, la veridicità delle previsioni termodinamiche fatte in precedenza.

Quanto mostrato per il caso particolare del moto browniano è solo un esempio delle possibili applicazioni dell'approccio termodinamico introdotto al capitolo 3. Ci si attende infatti che esso si applichi anche a dinamiche più complicate, anche non risolvibili analiticamente, e a fenomeni di conduzione diversi da quello affrontato in questa tesi, permettendo di prevederne le caratteristiche principali di regressione all'equilibrio. Il decadimento esponenziale delle fluttuazioni, infatti, segue da argomentazioni puramente termodinamiche basate sui principi generali di massimizzazione dell'entropia per sistemi non troppo distanti dall'equilibrio, per cui vale l'approssimazione di fluttuazione, cioè lo sviluppo in serie di Taylor all'ordine quadratico del funzionale S . Per quanto riguarda la diffusione di materia, a differenza dei grafici della sezione precedente dove erano noti tutti i parametri microscopici, nel caso di dinamiche non note a priori, osservando l'evoluzione temporale di $\delta N_1(t)$ si potranno ottenere, ad esempio attraverso un fit esponenziale con un parametro libero, informazioni sul coefficiente di risposta dinamica λ , che descrive

il tempo di decadimento della fluttuazione, e su come questo sia legato ai parametri tipici del processo microscopico e alla particolare geometria del problema.

Bibliografia

1. L. Onsager, Phys. Rev. **37**, (1931) 405; **38**, (1931) 2265.
2. H. B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics*, (2nd edition, Wiley, New York 1985).
3. P. Hertel, *Continuum Physics*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012).
4. P Attard, J. Chem. Phys. **122**, (2005) 154101.
5. A. Fick, Poggendorffs Annalen. **94**, (1885) 59, reprinted in Journal of Membrane Science **100**, (1995) 33.
6. J.L. Doob, Ann. Math. **43**, (1942) 351.
7. J.L. Doob, *Stochastic Processes* (Wiley, New York 1953).
8. M. Kardar, *Statistical Physics of Fields*, (Cambridge University Press, New York 2007).