

# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Diffusione anomala nei processi di polimerizzazione -  
metodi analitici

Relatore

Prof. Fulvio Baldovin

Laureando

Lorenzo Mancini

Anno Accademico 2018/2019



# Abstract

Recenti modelli teorici offrono una visione unificata per descrivere processi stocastici caratterizzati da un crossover tra un comportamento anomalo ad uno di diffusione normale. È questa un'interessante opportunità, dato che un numero sempre maggiore di esperimenti sembra indicare che questo crossover sia una caratteristica comune a diversi sistemi quali ad esempio: particelle colloidali che diffondono in tubi lipidici o in reti, singoli monomeri in sospensioni polimeriche o in sospensioni attive, moto di singoli in popolazioni eterogenee. Allo stato attuale, le modellizzazioni teoriche di questo tipo di crossover avvengono a livello mesoscopico, ipotizzando cioè la validità di un processo stocastico introdotto ad-hoc, senza che esso abbia un fondamento nella fisica microscopica. In questa tesi si studia l'ipotesi che i processi di polimerizzazione possano offrire un solido modello microscopico che dia luogo a un crossover tra comportamento anomalo e comportamento normale per la diffusione del centro di massa del polimero. In particolare, ci si prefigge di analizzare dei semplici processi di polimerizzazione descritti attraverso i processi birth-death Markov e, attraverso la tecnica delle funzioni generatrici, di determinare il grado di anomalia introdotta nella curtosi della distribuzione del centro di massa.



# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1 Dinamica dei polimeri</b>	<b>3</b>
1.1 Processi stocastici . . . . .	3
1.2 Processi Markoviani . . . . .	3
1.3 Moto Browniano . . . . .	4
1.4 Equazione di Langevin . . . . .	5
1.5 Modello di Rouse . . . . .	6
<b>2 Processi di polimerizzazione</b>	<b>9</b>
2.1 Processi Birth-Death . . . . .	9
2.2 Soluzione mediante master equation . . . . .	9
2.3 Metodo della funzione generatrice . . . . .	11
2.4 Diffusione non gaussiana . . . . .	12
<b>Conclusioni</b>	<b>15</b>
<b>A Dimostrazione validità <math>P(n)</math></b>	<b>17</b>
A.1 Calcolo $P(n)$ per induzione . . . . .	17
A.2 Verifica di $P(n)$ a partire dalla funzione generatrice . . . . .	18



# Introduzione

I polimeri sono delle macromolecole costituite da un certo numero di subunità, dette monomeri, unite tra loro da legami covalenti. Il numero delle subunità che formano il polimero può variare da poche decine, come nel caso degli oligomeri, a migliaia o addirittura milioni come nel caso del DNA. Va sottolineato anche il fatto che a partire dalla natura dei monomeri si può parlare di omopolimeri, se tutti i monomeri sono uguali, o, in caso contrario, di eteropolimeri. Esempi importanti di eteropolimeri sono il DNA, RNA e le proteine. A seconda della geometria seguita dai monomeri si hanno diverse configurazioni di polimero: noi ci focalizzeremo in quella più semplice in cui questo è formato da monomeri uniti tra loro in modo lineare. Oltre alla biologia ed alla chimica, i polimeri rivestono un ruolo importante anche nella fisica. Infatti, numerosi esperimenti hanno messo in mostra un comportamento anomalo di particolari sistemi diffusivi. In particolare, si trova che a seguito del processo di polimerizzazione, il centro di massa di un polimero in soluzione, per tempi brevi, segue una distribuzione non-gaussiana.

Nel primo capitolo si analizzerà quindi il moto Browniano ossia il moto di particelle assimilabili a monomeri in sospensione in un fluido. Si riporterà quindi la soluzione di A. Einstein al problema. In seguito si descriverà la dinamica di una particella immersa in un fluido e sottoposta ad una forza stocastica, ricalcando l'approccio seguito da Langevin. Si descriverà infine un modello semplice in grado di permetterci di studiare la dinamica del centro di massa di un polimero.

Nel secondo capitolo si introdurranno i processi di birth-death per studiare i processi di polimerizzazione. Si cercherà una soluzione al problema mediante l'utilizzo di una master equation e con il metodo delle funzioni generatrici. Infine, analizzeremo la stretta correlazione tra il processo di polimerizzazione ed il comportamento diffusivo anomalo del centro di massa osservato negli esperimenti.





# Capitolo 1

## Dinamica dei polimeri

In questo capitolo ci focalizzeremo sullo studio della dinamica del centro di massa di una catena polimerica immersa in una soluzione. Per descrivere matematicamente il nostro problema, risulta conveniente un approccio probabilistico in cui giocano un ruolo fondamentale i processi stocastici. In particolare, il moto del centro di massa di un polimero e, come vedremo nel prossimo capitolo, il processo di polimerizzazione sono dei processi stocastici.

### 1.1 Processi stocastici

In questa sezione richiameremo alcuni strumenti matematici relativi alla teoria della probabilità. Innanzitutto, ricordiamo che una variabile  $X$  viene definita aleatoria se e solo se esiste una funzione  $P(x)$  tale che  $P(x)\Delta x$  coincide, al primo ordine, con la probabilità di trovare il valore di  $X$  nell'intervallo  $[x, x + \Delta x]$ . Cioè:

$$\text{Prob}\{X \in [x, x + \Delta x]\} = P(x)\Delta x + o(x).$$

A questo punto, un processo stocastico può essere definito come una famiglia di variabili aleatorie  $X_t$  caratterizzate da un parametro  $t$  che generalmente è il tempo. In base ai possibili valori assunti dal parametro  $t$  è possibile effettuare la seguente distinzione:

- se  $t$  appartiene ad un intervallo continuo, cioè se può assumere tutti i valori possibili all'interno di un determinato intervallo, il processo stocastico si dirà a parametro continuo;
- se  $t$  può assumere solo valori discreti, il processo si dirà a parametro discreto.

Inoltre, in base ai possibili valori che può assumere  $X_t$  è possibile effettuare un'ulteriore distinzione:

- se  $X_t$  può assumere qualsiasi valore all'interno di un determinato intervallo, il processo si dirà a valori continui;
- se  $X_t$  può assumere solo determinati valori di un intervallo, il processo si dirà a valori discreti.

Dal momento che nello studio dei polimeri il parametro  $t$  rappresenta il tempo, ci occuperemo dei processi stocastici a parametro continuo. Caratterizziamo ora una classe importante di processi stocastici che risulterà utile nella trattazione dei polimeri.

### 1.2 Processi Markoviani

Una tipologia particolare di processi stocastici è quella dei processi markoviani che giocano un ruolo importantissimo nella fisica dei polimeri. Un processo markoviano è sostanzialmente un processo stocastico la cui evoluzione dipende solamente dalla condizione all'istante immediatamente precedente: in altre parole è un processo stocastico senza memoria. Matematicamente, indichiamo la probabilità condizionata con  $P(A|B)$ .<sup>1</sup> Quindi, data una partizione del tempo  $\{t_0, \dots, t_n\}$  appartenente ad un in-

---

<sup>1</sup>La probabilità che, verificato un evento B, si verifichi anche A.

tervallo continuo, è possibile definire un processo markoviano come un processo stocastico che soddisfa (proprietà di Markov):

$$P(x_n, t_n | x_0, t_0; x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1}) = P(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}).$$

Cioè la probabilità che il processo dia come risultato  $x_n$  al tempo  $t_n$  dipende solo dalla probabilità del risultato all'istante immediatamente precedente. Si può dimostrare che il moto browniano ed il processo di polimerizzazione (prossimo capitolo) costituiscono due fondamentali esempi di processi markoviani.

### 1.3 Moto Browniano

Descriviamo ora il moto di piccole particelle, ad esempio monomeri, immerse in un fluido. Si osserva sperimentalmente che il moto di queste è casuale come conseguenza delle continue interazioni tra esse e le molecole costituenti il fluido. Seguiamo quindi il lavoro svolto da A. Einstein per darne una spiegazione. Ipotizziamo per semplicità che il moto sia 1-dimensionale lungo  $x$ . Sia poi  $\tau$  un intervallo di tempo piccolo rispetto al tempo di osservazione, ma sufficientemente grande da poter considerare il moto in due intervalli  $\tau$  come eventi indipendenti. Durante questo intervallo di tempo, la coordinata  $x_i$  di ogni particella varia di una certa quantità  $\Delta_i$ . Sia  $N$  il numero di particelle e  $\Phi(\Delta)d\Delta$  la frazione di queste che nell'intervallo  $\tau$  passa da  $\Delta$  a  $\Delta + d\Delta$ . Allora il numero di particelle che subiscono questa variazione è dato da:

$$dN = N\Phi(\Delta)d\Delta.$$

Vale quindi la relazione:

$$\int_{\mathbb{R}} \Phi(\Delta)d\Delta = 1, \quad (1.3.1)$$

dove  $\Phi(\Delta)$  soddisfa la condizione di parità, cioè  $\Phi(\Delta) = \Phi(-\Delta)$ , in conseguenza del fatto che le particelle possono subire uno spostamento di  $\pm\Delta$  con uguale probabilità.

Calcoliamo ora  $f(x+dx, t+\tau)$  come il numero di particelle per unità di volume che, all'istante  $t+\tau$ , si trova nell'intervallo  $x+dx$ . Questa quantità può essere ottenuta dalla somma di due termini. Il primo è il numero di particelle che all'istante  $t$  si trovava in  $[x+dx, x+dx+\Delta]$  e, nell'intervallo  $[t, t+\tau]$  ha subito una variazione pari a  $-\Delta$ , con  $\Delta > 0$ . Analogamente il secondo termine sarà dato dal numero di particelle che all'istante  $t$  era in  $[x+dx, x+dx-\Delta]$  e che ha subito una variazione di  $+\Delta$  durante  $[t, t+\tau]$ . Quindi:

$$\begin{aligned} f(x, t+\tau)dx &= dx \left( \int_{\mathbb{R}^+} f(x+\Delta, t)\Phi(-\Delta)d\Delta + \int_{\mathbb{R}^+} f(x-\Delta, t)\Phi(\Delta)d\Delta \right) = \\ &= f(x, t+\tau)dx = dx \int_{\mathbb{R}} f(x+\Delta, t)\Phi(\Delta)d\Delta, \end{aligned} \quad (1.3.2)$$

dove il secondo passaggio è giustificato da  $\Phi(\Delta) = \Phi(-\Delta)$ .

Espandendo  $f(x, t+\tau)$  per  $\tau$  piccoli e  $f(x, \Delta)$  intorno a  $\Delta$  [1], si arriva facilmente a:

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2}, \quad (1.3.3)$$

dove si è posto

$$D \equiv \frac{1}{\tau} \int_{\mathbb{R}} \frac{\Delta^2}{2} \Phi(\Delta)d\Delta. \quad (1.3.4)$$

La (1.3.3) prende il nome di equazione di diffusione ed il suo coefficiente diffusivo è pari a  $D$ . La sua soluzione è [10]:

$$f(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (1.3.5)$$

Le particelle seguono quindi una distribuzione di tipo gaussiana, con uno spostamento quadratico medio che varia linearmente nel tempo:  $\langle x^2(t) \rangle = 2Dt$ .

## 1.4 Equazione di Langevin

In questa sezione vediamo come caratterizzare le continue interazioni tra una particella sferica in sospensione in un fluido e le molecole che costituiscono quest'ultimo, attraverso l'introduzione di una forza stocastica. Analizziamo prima il caso di una particella libera per poi introdurre un potenziale esterno di confinamento.<sup>2</sup> Per semplicità studiamo il caso 1-dimensionale. Sia data quindi una particella che ad un istante  $t = 0$  si trovi nella posizione  $x(t = 0) = 0$ . Dalla legge di Stokes si ha che le molecole di un fluido esercitano sulla particella una forza di attrito viscoso frenante, pertanto questa sarà proporzionale alla velocità della particella stessa ma con verso opposto:

$$F_v = -\gamma v.$$

Per una particella sferica di raggio  $a$ , il coefficiente  $\gamma$  risulta essere pari a [8]:

$$\gamma = 6\pi a\eta x,$$

con  $\eta$  la viscosità del fluido.

Per tener conto di tutte le interazioni tra la particella e le molecole del fluido, bisogna introdurre un termine  $f(t)$ , il quale rappresenta una forza stocastica con le seguenti proprietà [3]:

- il valor medio di  $f(t)$  è nullo, cioè  $\langle f(t) \rangle = 0 \forall t$ ;
- la correlazione tra due istanti  $t_1$  e  $t_2$  vale  $\langle f(t_1)f(t_2) \rangle = 2k_B\gamma T\delta(t_1 - t_2)$ .

L'equazione del moto della particella è:

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -\gamma v(t) + f(t). \quad (1.4.1)$$

Ponendoci nel caso sovrasmorzato in cui è possibile trascurare il termine d'inerzia, la (1.4.1) diventa:

$$\frac{dx(t)}{dt} = \frac{f(t)}{\gamma}. \quad (1.4.2)$$

Il termine  $f(t)/\gamma$  ha le dimensioni di una velocità, pertanto di seguito lo indicheremo con  $v(t)$ . Si noti inoltre che  $\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = 2D\delta(t_1 - t_2)$ , dove  $D = k_B T \gamma^{-1}$  è noto come coefficiente di diffusione.<sup>3</sup> Integrando la (1.4.2), si ottiene:

$$x(t) = \int_0^t v(\tilde{t}) d\tilde{t}. \quad (1.4.3)$$

Prendendo il valor medio, sfruttando l'ipotesi del valor medio di  $f(t)$  e la condizione iniziale, possiamo quindi scrivere:

$$\langle x(t) \rangle = 0.$$

Proviamo ora a calcolare  $\langle x(t)^2 \rangle$ . Consideriamo:

$$\begin{aligned} \langle x(t_1)x(t_2) \rangle &= \int_0^{t_1} d\tilde{t}_1 \int_0^{t_2} d\tilde{t}_2 \langle v(\tilde{t}_1)v(\tilde{t}_2) \rangle = \\ &= \int_0^\infty d\tilde{t}_1 \int_0^\infty d\tilde{t}_2 2D \theta(t_1 - \tilde{t}_1)\theta(\tilde{t}_2 - t_2)\delta(\tilde{t}_1 - \tilde{t}_2) = \\ &= 2D \int_0^{\min(t_1, t_2)} d\tilde{t}_1. \end{aligned} \quad (1.4.4)$$

Ponendo quindi  $t_1 = t_2$  si ottiene che lo spostamento quadratico medio di una particella libera vale:

$$\langle x(t)^2 \rangle = 2Dt,$$

<sup>2</sup>Sarà necessario per studiare il Rouse nella prossima sezione.

<sup>3</sup>Si nota facilmente che ha come dimensioni  $[D] = \mathbf{L}^2\mathbf{T}^{-1}$ .

cioè diffonde linearmente nel tempo.

Introduciamo ora un potenziale armonico che confina la particella nell'origine del sistema di riferimento:

$$U(x) = \frac{kx^2}{2}.$$

La (1.4.1) diventa allora (equazione di Langevin):

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -\gamma v(t) + f(t) - kx(t). \quad (1.4.5)$$

Nel caso sovrasmorzato, la soluzione formale di quest'ultima, tenendo conto che della condizione iniziale è:

$$x_U(t) = e^{-\frac{k}{\gamma}t} \int_0^t v(\tilde{t}) e^{\frac{k}{\gamma}\tilde{t}} d\tilde{t}. \quad (1.4.6)$$

Di nuovo, il valor medio risulta:

$$\langle x_U(t) \rangle = 0. \quad (1.4.7)$$

Infine, procedendo in analogia a (1.4.3), si può calcolare facilmente che:

$$\langle x_U(t)^2 \rangle = \frac{D\gamma}{k} \left[ 1 - e^{-\frac{2k}{\gamma}t} \right]. \quad (1.4.8)$$

## 1.5 Modello di Rouse

In questa sezione illustreremo il modello di Rouse, il quale permette di descrivere in modo semplice e soddisfacente la dinamica del centro di massa di un polimero trattato come una catena gaussiana [3]. L'idea è quella di considerare una serie di  $N + 1$  monomeri uniti tra loro a creare una spezzata. Sia inoltre  $T$  la temperatura della soluzione all'interno del quale è immerso il polimero. Ogni grado di libertà dei monomeri contribuisce all'energia con un fattore pari a  $k_B T/2$ , con  $k_B$  costante di Boltzmann, pertanto, in tre dimensioni i gradi di libertà influiscono con un fattore pari a  $3k_B T/2$ .<sup>4</sup> Inoltre, supponiamo che ogni elemento della catena interagisca solamente con i suoi vicini mediante un potenziale armonico: si considerano quindi i monomeri collegati tra loro mediante molle ideali con lunghezza a riposo  $b$ . Siano  $\vec{R}_i$  i vettori posizione che collegano l'origine all' $i$ -esimo monomero. Definiamo poi  $\vec{r}_i$  il vettore che collega due monomeri adiacenti  $\vec{r}_i \equiv \vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}$ . Deve quindi verificarsi che  $\langle \vec{r}_i^2 \rangle = b^2$ . Allora, il potenziale che descrive tali interazioni può essere scritto nella forma:

$$U(\vec{R}_0, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = \frac{3}{2} \frac{\kappa_B T}{b^2} \sum_{i=0}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1})^2. \quad (1.5.1)$$

Tale descrizione corrisponde, come anticipat, ad una catena gaussiana. Studiamone ora la dinamica mediante il modello di Rouse. In prima approssimazione, trascuriamo ogni interazione idrodinamica derivante dalla presenza del fluido. Ogni singolo monomero si comporta quindi in analogia all'equazione di Langevin (1.4.5):

$$\gamma \frac{d}{dt} \vec{R}_i(t) = - \sum_{i=0}^N \frac{\partial U(\vec{R})}{\partial \vec{R}_i} + \vec{f}_n(t), \quad (1.5.2)$$

dove si è uguagliata la massa di tutti i monomeri e posta a valore unitario.

Le equazioni del moto saranno dunque [3]:

$$\gamma \frac{d}{dt} \vec{R}_i(t) = - \frac{3\kappa_B T}{b^2} (2\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1} - \vec{R}_{i+1}) + \vec{f}_n. \quad (1.5.3)$$

Scrivendo la (1.5.3), separando i casi del primo e dell'ultimo monomero, si ha:

$$\frac{d\vec{R}_0}{dt} = - \frac{3k_B T}{\gamma b^2} (\vec{R}_0 - \vec{R}_1) + \vec{f}_0; \quad (1.5.4)$$

<sup>4</sup>Risultato del teorema di equipartizione dell'energia [6].

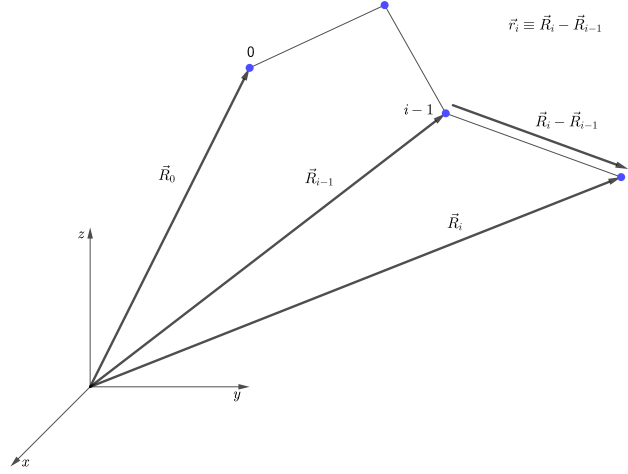


Figura 1.1: Schematizzazione del polimero in cui sono mostrati i vettori posizione  $\vec{R}_i$  ed il vettore  $\vec{r}_i$ .

$$\frac{d\vec{R}_n}{dt} = -\frac{3k_B T}{\gamma b^2} (2\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1} - \vec{R}_{n+1}) + \vec{f}_n; \quad (1.5.5)$$

$$\frac{d\vec{R}_N}{dt} = -\frac{3k_B T}{\gamma b^2} (\vec{R}_N - \vec{R}_{N-1}) + \vec{f}_N; \quad (1.5.6)$$

Dove l'equazione (1.5.5) vale per  $n = 1, \dots, N - 1$ .

Vale poi la relazione:

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

dove  $D = k_B T / \gamma$ .

Indicando con  $R_G$  il centro di massa della catena, si ha:

$$\frac{d\vec{R}_G}{dt} = \frac{1}{N+1} \sum_{n=0}^N \vec{f}_n,$$

quindi, integrando tra  $t_0 = 0$  e  $t$  si ottiene

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

Calcolando quindi  $\langle (\vec{R}_G(t) - \vec{R}_G(0))^2 \rangle$  si giunge a:

$$\begin{aligned} \langle (\vec{R}_G(t) - \vec{R}_G(0))^2 \rangle &= \left\langle \int_0^t d\tau \int_0^t d\tau' \left( \frac{1}{N+1} \sum_n \vec{f}_n(\tau) \right) \cdot \left( \frac{1}{N+1} \sum_m \vec{f}_m(\tau') \right) \right\rangle = \\ &= \frac{1}{(N+1)^2} \int_0^t d\tau \int_0^t d\tau' \sum_{n,m} \langle \vec{f}_n(\tau) \vec{f}_m(\tau') \rangle = \\ &= \frac{1}{(N+1)} \int_0^t d\tau \int_0^t d\tau' 6D \delta(\tau - \tau') \theta(t - \tau) \theta(t - \tau') = \\ &= \frac{1}{(N+1)} \int_0^t d\tau 6D = \frac{6D}{N+1} t = 6D_G t, \end{aligned} \quad (1.5.7)$$

dove nella sommatoria sopravvivono solo gli  $N + 1$  termini con  $n = m$ .

Il coefficiente  $D_G$  diffusivo ricavato vale:

$$D_G = \frac{D}{N+1}. \quad (1.5.8)$$

Se supponiamo che all'istante  $t = 0$  il centro di massa della catena si trovi nell'origine del sistema di riferimento, allora:

$$\langle (\vec{R}_G(t))^2 \rangle = 6D_G t.$$

Abbiamo trovato quindi che il centro di massa di un polimero immerso in una soluzione e modellizzato attraverso Rouse, diffonde linearmente nel tempo come una particella libera con coefficiente di diffusione dipendente dalla dimensione della catena.

## Capitolo 2

# Processi di polimerizzazione

Come abbiamo mostrato, l'espressione dello spostamento quadratico medio del centro di massa di un polimero, varia linearmente con il tempo:

$$\langle \bar{R}_G^2 \rangle = 6D_G t,$$

dove  $D_G = k_B T / (\gamma N)$  è il coefficiente diffusivo nell'ipotesi che  $N$  sia molto grande.

Tuttavia, dagli esperimenti risulta noto un comportamento anomalo di alcuni fenomeni diffusivi, dove lo spostamento quadratico medio non varia più linearmente con il tempo: studiamo in questo capitolo come il processo di polimerizzazione generi una diffusione di tipo anomalo.

Supponiamo di avere un polimero formato da una certa quantità  $n_0$  di monomeri in una soluzione ad un istante  $t_0$ . Descriviamo ora i processi di birth-death e vediamo come, attraverso essi, sia possibile studiare un semplice processo di polimerizzazione.

### 2.1 Processi Birth-Death

Con il termine processo di birth-death si fa riferimento a quella classe di processi markoviani omogenei nel tempo per i quali sono ammessi salti di valore di  $+1$  o  $-1$ . In termini matematici, un processo di birth-death  $X(t)$  può essere definito come un qualsiasi processo Markoviano continuo nel tempo ed a valori discreti. Più precisamente, supponiamo di trovarci in uno stato  $n$  del processo ad un istante  $t$ . Allora, la probabilità che in un intervallo immediatamente successivo  $[t, t + dt]$  il processo arrivi in uno stato  $n \pm 1$  è data da  $W_{\pm} dt$ , dove le  $W_{\pm}$  prendono il nome di stepping functions, le quali hanno le dimensioni dell'inverso di un tempo:  $[W_{\pm}] = \mathbf{T}^{-1}$ .

Attraverso l'utilizzo delle stepping functions è possibile scrivere l'evoluzione temporale della probabilità condizionata  $P(n, t | n_0, t_0)$  di qualsiasi processo markoviano  $X(t)$  a valori discreti. Si ha:

$$\begin{aligned} \partial_t P_N(n, t | n_0, t_0) = & [W_-(n+1)P_N(n+1, t | n_0, t_0) - W_+(n)P_N(n, t | n_0, t_0)] + \\ & + [W_+(n-1)P_N(n-1, t | n_0, t_0) - W_-(n)P_N(n, t | n_0, t_0)]. \end{aligned} \quad (2.1.1)$$

Quest'ultima prende il nome di master equation. In altre parole, la (2.1.1) suggerisce che la probabilità di trovare il sistema nello stato  $n$  al tempo  $t + dt$ , è data da un'opportuna combinazione lineare (pesata dalle stepping functions) delle probabilità che il sistema, nello stato  $n \pm 1$  al tempo  $t$ , arrivi nello stato  $n$  al tempo  $t + dt$ , e della probabilità che il sistema nell'intervallo di tempo  $t + dt$  rimanga invariato nello stato  $n$ . Nella prossima sezione si cercherà di trovare una  $P_N(n)$  nel caso stazionario mediante delle opportune condizioni al contorno.

### 2.2 Soluzione mediante master equation

Consideriamo una soluzione in cui sia immerso un polimero formato da almeno tre monomeri (è importante tenere conto di questa assunzione dal momento che essa genera dei vincoli ben definiti).

Nel caso ideale in cui la concentrazione  $c$  dei monomeri in soluzione sia costante, allora ci aspettiamo che le stepping functions e le condizioni al contorno siano le seguenti:

$$\begin{aligned} W_+(n) &= 2k_+c \quad (3 \leq n < \infty), \\ W_-(n) &= 2k_- \quad (3 < n < \infty), \\ P(1, t) &= P(2, t) = 0 \quad \forall t, \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

dove, le probabilità che sia presente un polimero di dimensione  $n = 1$  o  $n = 2$  sono nulle poichè vogliamo che sia presente una catena di dimensione  $n \geq n_{min} = 3$ . Il fattore 2 in  $W_{\pm}(n)$  è giustificato dal fatto che per  $n_{min} = 3$  si hanno sempre due possibilità per aumentare o ridurre la dimensione della catena.

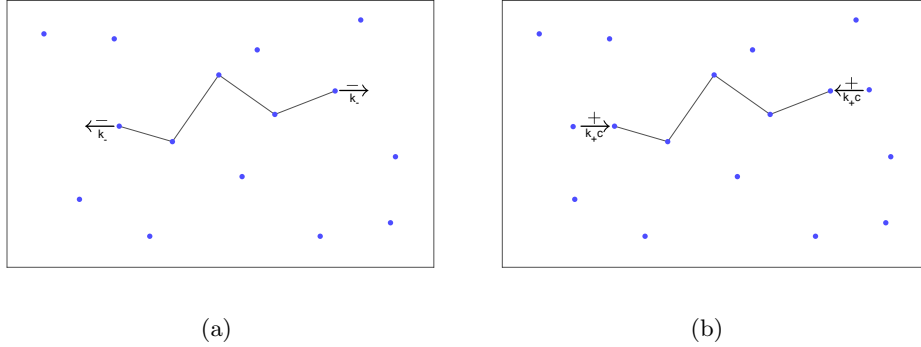


Figura 2.1: Schematizzazione del processo di polimerizzazione considerato in cui si hanno sempre due possibilità per diminuire (a) oppure aumentare (b) la dimensione della catena.

L'equazione (2.1.1), diventa quindi:

$$\begin{aligned} \partial_t P(3, t) &= k_P(4, t) - 2k_+cP(3, t) \quad (n = 3) \\ \partial_t P(n, t) &= 2k_-P(n+1, t) - 2k_+cP(n, t) + 2k_+cP(n-1, t) - 2k_-P(n, t) \quad (n > 3), \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

in cui, per comodità, si è utilizzata la notazione  $P_N(n, t | n_0, t_0) \equiv P(n, t)$  che adatteremo anche in seguito.

Studiamo ora il caso stazionario, ossia quello in cui  $\partial_t P(n, t) = 0$ . Ragionando per induzione, si ricava (per la dimostrazione vedere Appendice):

$$P(n) = \left( \frac{k_+c}{k_-} \right)^{n-3} P(3) \quad (n \geq 3). \quad (2.2.3)$$

Vale inoltre la condizione di normalizzazione  $\sum_{n=3}^{\infty} P(n) = 1$ , quindi:

$$\sum_{n'=0}^{\infty} \left( \frac{k_+c}{k_-} \right)^{n'} P(3) = 1, \quad (2.2.4)$$

dove si è effettuata la sostituzione  $n' = n - 3$ . Esplicitando quindi  $P(3)$  e scrivendo la sommatoria come limite della successione delle somme parziali, si ha:

$$P(3) = \frac{1 - \frac{k_+c}{k_-}}{\lim_{N \rightarrow \infty} \left[ 1 - \left( \frac{k_+c}{k_-} \right)^{N+1} \right]}. \quad (2.2.5)$$

Analizziamo ora il comportamento di  $P(3)$  al variare del rapporto dei coefficienti delle stepping functions. Si vede subito che:

$$\frac{k_+c}{k_-} > 1 \implies P(3) = 0 \implies P(n) = 0. \quad (2.2.6)$$



Cioè, se il rate di crescita è maggiore di quello di decrescita, il polimero tende a crescere infinitamente e quindi la probabilità di avere una catena di dimensione finita è nulla. Invece:

$$\frac{k_+c}{k_-} < 1 \implies P(3) = 1 - \frac{k_+c}{k_-}. \quad (2.2.7)$$

E quindi, sostituendo nella (2.2.3):

$$P(n) = \left(\frac{k_+c}{k_-}\right)^{n-3} - \left(\frac{k_+c}{k_-}\right)^{n-2}, \quad n \geq 3. \quad (2.2.8)$$

Va notato che, se il rapporto tra i coefficienti tende ad 1, si ritorna alla situazione precedente in cui  $P(n) = 0$ : le due classi di soluzioni in questo caso coincidono. Invece, se il rapporto dei coefficienti è molto minore di 1, la soluzione trovata è non banale ed essa suggerisce che esiste una probabilità finita di trovare un polimero di una qualsiasi dimensione finita  $n$ .

## 2.3 Metodo della funzione generatrice

Un'ulteriore possibilità per trovare la  $P(n, t)$  è quella di utilizzare il metodo della funzione generatrice definita come:

$$G(z, t) = \sum_{n=3}^{\infty} P(n, t)z^n, \quad z \in \mathbb{C}. \quad (2.3.1)$$

L'indice di partenza della sommatoria  $n = 3$  è conseguenza del fatto che, come spiegato, stiamo considerando un polimero formato da almeno tre monomeri. La  $P(n, t)$  potrà poi essere ricavata studiando il comportamento della  $G(z, t)$  nell'intorno di zero:

$$P(n, t) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{n!} \frac{\partial^n G(z, t)}{\partial z^n}. \quad (2.3.2)$$

La condizione di normalizzazione in questo caso risulta essere:

$$\lim_{z \rightarrow 1} G(z, t) = 1. \quad (2.3.3)$$

Derivando entrambi i membri della (2.3.1) rispetto al tempo e sostituendo la master equation con le stepping functions ed i relativi coefficienti, si ottiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G(z, t)}{\partial t} &= \sum_3^{\infty} z^n \frac{\partial P_N(n, t)}{\partial t} = z^3 \left[ 2k_-P(4, t) - 2k_+cP(3, t) \right] + \\ &+ \sum_{n=4}^{\infty} z^n \left[ 2k_-P(n+1, t) - 2k_+cP(n, t) + 2k_+cP(n-1, t) - 2k_-P(n, t) \right] = \\ &= \sum_{n=3}^{\infty} z^n \left[ 2k_-P(n+1, t) - 2k_+cP(n, t) + 2k_+cP(n-1, t) - 2k_-P(n, t) \right] + z^3 2k_-P(3, t) = \\ &= \frac{2k_-}{z} \sum_{n'=3}^{\infty} z^{n'} P(n', t) - 2k_-z^2 P(3, t) - 2(k_+c + k_-)G(z, t) + 2k_+czG(z, t) + 2k_-z^3 P(3, t) = \\ &= \frac{2k_-}{z} G(z, t) - 2(k_+c + k_-)G(z, t) + 2k_+czG(z, t) + 2k_-(z^3 - z^2)P(3, t). \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

Per studiarne il caso stazionario, annulliamo la derivata temporale della  $G(z, t)$ . Si ricava:

$$\left[ \frac{k_-}{z} - (k_+c + k_-) + k_+cz \right] G(z) + k_-(z^3 - z^2)P(3) = 0. \quad (2.3.5)$$

Da quest'ultima è possibile quindi esplicitare  $G(z)$ :

$$G(z) = \frac{k_- z^3 (1-z)}{k_+ c \left[ z^2 - \left(1 + \frac{k_-}{k_+ c}\right) z + \frac{k_-}{k_+ c} \right]} P(3). \quad (2.3.6)$$

Imponendo la condizione di normalizzazione (2.3.3), si trova:

$$\lim_{z \rightarrow 1} \left\{ \frac{k_- z^3 (1-z)}{k_+ c \left[ z^2 - \left(1 + \frac{k_-}{k_+ c}\right) z + \frac{k_-}{k_+ c} \right]} P(3) \right\} = 1. \quad (2.3.7)$$

E cioè:

$$P(3) = 1 - \frac{k_+ c}{k_-}, \quad (2.3.8)$$

ossia la stessa condizione su  $P(3)$  trovata nella sezione precedente.

Inoltre, noi vorremmo avere una probabilità finita o al più nulla di trovare un polimero di dimensione 3, quindi tale richiesta che  $P(3) \geq 0$  si traduce in:

$$\frac{k_+ c}{k_-} \leq 1. \quad (2.3.9)$$

Mettendo tutto insieme quindi, la  $G(z)$  è:

$$G(z) = \frac{k_- z^3 (1-z)}{k_+ c \left[ z^2 - \left(1 + \frac{k_-}{k_+ c}\right) z + \frac{k_-}{k_+ c} \right]} \left( 1 - \frac{k_+ c}{k_-} \right), \quad \frac{k_+ c}{k_-} \leq 1. \quad (2.3.10)$$

Di nuovo, se il rapporto (2.3.9) fosse maggiore di uno, l'unica possibilità per soddisfare la condizione di normalizzazione sarebbe quella di avere  $P(3) = 0$ . Questo implica anche che  $G(z) = 0$  e quindi  $P(n)=0$ . Nota quindi la (2.3.10), è possibile verificare (Appendice) la validità effettiva di (2.3.2).

## 2.4 Diffusione non gaussiana

Richiamiamo brevemente le definizioni di momento e momento centrale di ordine  $r$  di una variabile aleatoria nel caso discreto. Si definisce momento di ordine  $r$  di una variabile aleatoria  $X$ , la quantità:

$$\mathbb{E}[(X)^r] = \sum_{i=1}^{\infty} x^r P_i(x) dx. \quad (2.4.1)$$

Per  $r = 1$  la precedente definizione genera il valore di aspettazione della variabile aleatoria  $X$ , cioè:

$$\mathbb{E}[(X)] = \sum_{i=1}^{\infty} x P_i(x) dx \equiv \mu. \quad (2.4.2)$$

Il momento centrale di ordine  $r$  è dunque:

$$\mathbb{E}[(X - \mu)^r] = \sum_{i=1}^{\infty} (x - \mu)^r P_i(x) dx, \quad (2.4.3)$$

che nel caso di  $r = 2$ , dà la varianza di  $X$ .

Nel modello di Rouse abbiamo visto che il centro di massa di un polimero diffonde con un coefficiente  $D$  dipendente dal numero  $N$  di monomeri (1.5.8). È chiaro dunque che il processo di polimerizzazione

rende il coefficiente diffusivo  $D_G$  una variabile aleatoria. La probabilità di avere un certo coefficiente di diffusione è quindi legata alla lunghezza della catena [2] e, per un coefficiente  $D_n$ , vale:

$$\begin{aligned} P(D_n) &= \sum_{n'=3}^{\infty} P_N(n) \delta_{D_n, \frac{D}{n}} = \\ &= P_N\left(\frac{D}{D_n}\right), \quad (3 \leq n \leq \infty). \end{aligned} \quad (2.4.4)$$

Ad ogni coefficiente di diffusione è associata una distribuzione gaussiana del tipo (1.3.5). Si può dimostrare che per tempi  $0 < t \ll \tau$ , dove  $\tau$  è il tempo di autocorrelazione caratteristico molto piccolo rispetto al tempo di osservazione, la distribuzione seguita dal centro di massa è non gaussiana (per una stima di  $\tau$  si faccia riferimento a [2]). In altre parole, detta  $x$  la coordinata del centro di massa che si sta analizzando, la sua distribuzione risulta:

$$P_X(x, t) = \sum_{n=3}^{\infty} P_N\left(\frac{D}{D_n}\right) \frac{1}{\sqrt{4\pi D_n t}} e^{-\frac{x^2}{4D_n t}}, \quad (2.4.5)$$

ossia è pari ad una sovrapposizione di gaussiane al variare di  $n$ , ognuna delle quali è pesata con la probabilità di avere il corrispondente  $D_n$ . Ora, lo strumento matematico che ci permette di vedere quanto una distribuzione differisca da una curva gaussiana è la curtosi, definita come il rapporto tra il momento centrale di ordine 4 ed il quadrato della varianza (momento di ordine 2). Nel caso di una variabile  $X$  è:

$$\kappa \equiv \frac{\mathbb{E}[(X - \mathbb{E}[X])^4]}{(\mathbb{E}[(X - \mathbb{E}[X])^2])^2}. \quad (2.4.6)$$

Per una curva gaussiana  $k_g = 3$ .

Proviamo ora a ricavare una forma della curtosi che si adatti facilmente al nostro problema. Innanzitutto supponiamo che  $\mathbb{E}[X] = 0$  e riscriviamo la (2.4.6) nella forma:

$$k = \frac{\mathbb{E}[X^{2\beta}]}{(\mathbb{E}[X^\beta])^2}, \quad \beta = 2.$$

Se, come nel nostro caso,  $X$  segue una distribuzione data da una sovrapposizione pesata di gaussiane del tipo

$$P_X x = \sum_i P_\sigma(\sigma_i) \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_i^2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma_i^2}},$$

allora i momenti di ordine  $\beta$  sono:

$$\begin{aligned} \mathbb{E}[|X|^\beta] &= \mathbb{E}[\sigma^\beta] g_\beta, \\ g_\beta &\equiv \int |x'|^\beta \frac{e^{-\frac{x'^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} dx'. \end{aligned}$$

Dalla (2.4.5) si evince che  $\sigma^2 = 2D_n$ . La curtosi quindi nel nostro caso assume la forma:

$$\frac{g_{2\beta}}{g_\beta^2} \frac{\mathbb{E}[2D^\beta]}{(\mathbb{E}[2D^{\frac{\beta}{2}}])^2}.$$

Per  $\beta = 2$  la curtosi è dunque:

$$k = 3 \frac{\mathbb{E}[D^2]}{(\mathbb{E}[D])^2} = 3 \frac{\mathbb{E}[N^{-2}]}{(\mathbb{E}[N^{-1}])^2}, \quad (2.4.7)$$

dove nell'ultimo passaggio si è utilizzata la relazione  $D_N = D/N$ .

Quindi, una volta noti i momenti, è possibile quantificare il grado di anomalia del sistema diffusivo analizzato mediante la (2.4.7):

$$k = 3 \frac{\sum_3^\infty n^{-2} P(n, t)}{(\sum_3^\infty n^{-1} P(n, t))^2}. \quad (2.4.8)$$

Proviamo ora a darne una stima utilizzando la  $P(n)$  stazionaria (2.2.8) nella condizione in cui il rapporto tra i coefficienti sia molto vicino ad  $1^-$ . Si prenda ad esempio  $\frac{k_+c}{k_-} = 0.98$ . In questo caso si calcola facilmente il rapporto (2.4.8), il quale dà  $k = 7.65$ , indicando quindi un comportamento non gaussiano del sistema.

# Conclusioni

In questa tesi abbiamo cercato di descrivere la dinamica a cui è soggetto il centro di massa di un polimero immerso in una soluzione. Si è partiti quindi dalla descrizione del moto Browniano e dalla soluzione proposta da A. Einstein per darne una spiegazione in termini probabilistici. Abbiamo quindi descritto, mediante l'introduzione di un termine stocastico  $f(t)$ , il comportamento di una particella in sospensione in un fluido con un duplice scopo:

- si è trovato che una particella libera, cioè non soggetta a potenziali esterni, ha uno spostamento quadratico medio che varia linearmente con il tempo mediante un coefficiente di diffusione  $D = k_B T / \gamma$ , in analogia a quanto ricavato dalla soluzione di A. Einstein al problema del moto Browniano;
- si è introdotto un potenziale armonico esterno con il fine di poter descrivere un modello in cui i vari monomeri interagiscono esclusivamente con i loro primi vicini: il modello di Rouse.

Attraverso il modello di Rouse è stato quindi possibile analizzare il comportamento del centro di massa di un polimero, trovando che questo diffonde come se fosse una particella libera con un coefficiente di diffusione inversamente proporzionale alla dimensione della catena. Attraverso l'utilizzo di una master equation abbiamo caratterizzato quindi un semplice processo di polimerizzazione, trovando anche un'espressione della probabilità di avere un polimero di una certa dimensione  $n$  ad un tempo  $t$  date delle opportune condizioni al contorno e dati iniziali  $n_0$  e  $t_0$  (2.2.2). Questo risultato è stato verificato mediante l'utilizzo delle funzioni generatrici. Adattando quindi i risultati ottenuti si è capito come la polimerizzazione influisse direttamente sul coefficiente diffusivo del centro di massa trovato in precedenza: quest'ultimo diventa infatti una variabile aleatoria (2.4.4). Dato che gli esperimenti hanno messo in luce un comportamento anomalo di alcuni sistemi diffusivi, tra cui il centro di massa di un polimero a seguito di un processo di polimerizzazione, abbiamo giustificato tale anomalia mediante i risultati trovati relativamente alla dinamica del centro di massa e del processo di polimerizzazione. In particolare è risultato che per tempi brevi, le coordinate del centro di massa di un polimero immerso in una soluzione seguono una distribuzione che è non-gaussiana. Abbiamo quindi mostrato come la polimerizzazione costituisca una possibile causa di un comportamento anomalo di sistemi diffusivi, caratterizzando il grado di anomalia mediante la curtosi (2.4.7).



# Appendice A

## Dimostrazione validità $P(n)$

### A.1 Calcolo $P(n)$ per induzione

I passi da seguire per la dimostrazione che una certa proprietà  $P(n)$  valga per tutti gli  $n$  sono:

- dimostrare che tale proprietà vale per un certo valore iniziale  $n_i$ .
- dimostrare che  $P(n) \implies P(n+1)$  per un qualsiasi  $n$ .

Verificate queste condizioni, allora  $P(n)$  vale per ogni  $n$ . Riportiamo la (2.2.2) nel caso stazionario:

$$\begin{aligned} 0 &= 2k_-P(4) - 2k_+cP(3) \quad (n=3) \\ 0 &= 2k_-P(n+1) - 2k_+cP(n) + 2k_+cP(n-1) - 2k_-P(n) \quad (n>3). \end{aligned} \tag{A.1.1}$$

Dalla prima si ricava facilmente:

$$P(4) = \frac{k_+c}{k_-}P(3) \tag{A.1.2}$$

Calcolando la seconda di (A1.1) per  $n=4$  è possibile ricavare  $P(5, t)$ :

$$\begin{aligned} 2k_-P(5) &= 2k_+cP(4, t) - 2k_+cP(3, t) + 2k_-P(3) \\ \implies P(5) &= \left(\frac{k_+c}{k_-}\right)^2 P(3), \end{aligned} \tag{A.1.3}$$

dove si è sostituita la (A.1.2). Ripetendo il ragionamento per  $n=5$  si trova:

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

Andando avanti si può quindi ipotizzare che:

$$P(n) = \left(\frac{k_+c}{k_-}\right)^{n-3} P(3). \tag{A.1.4}$$

Verifichiamo ora con il principio di induzione che la (A.1.4) valga per tutti gli  $n \geq 3$ . Si vede subito che se prendiamo come valore di partenza  $n_i = 3$ , allora la (A.1.4) è soddisfatta. Verifichiamo ora che se è verificata  $P(n, t)$ , allora lo è anche  $P(n+1, t)$ . Esplicitando  $P(n+1, t)$  dalla seconda di (A.1.1) si ha:

$$P(n+1) = \frac{k_+c}{k_-}P(n) - \frac{k_+c}{k_-}P(n-1) + P(n). \tag{A.1.5}$$

Si vede quindi che per verificare  $P(n+1, t)$  abbiamo bisogno di un'ulteriore condizione, ossia quella che sia verificata anche  $P(n-1, t)$ . Ciò è ragionevole, si nota subito che infatti la (A.1.4) è verificata per  $n=3, 4, 5$ . Vale quindi:

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

la quale, sostituita nella (A.1.5), dà

$$\begin{aligned} P(n+1) &= \frac{k_+c}{k_-} \left( \frac{k_+c}{k_-} \right)^{n-3} P(3) = \\ &= \left( \frac{k_+c}{k_-} \right)^{(n+1)-3}. \end{aligned} \quad (\text{A.1.6})$$

Quest'ultima è della stessa forma di (A.1.4) che quindi risulta valida per ogni  $n$ .

## A.2 Verifica di $P(n)$ a partire dalla funzione generatrice

Sia la  $G(z, t)$ :

$$G(z) = \frac{k_- z^3 (1-z)}{k_+ c \left[ z^2 - \left( 1 + \frac{k_-}{k_+ c} \right) z + \frac{k_-}{k_+ c} \right]} \left( 1 - \frac{k_-}{k_+ c} \right), \quad \frac{k_+ c}{k_-} \leq 1. \quad (\text{A.2.1})$$

Verifichiamo quindi la validità di:

$$P(n, t) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{n!} \frac{\partial^n G(z, t)}{\partial z^n}. \quad (\text{A.2.2})$$

Dal momento che le condizioni al contorno imposte prevedono che  $P(1, t) = P(2, t) = 0$ , calcoliamo le derivate prima e seconda della  $G(z)$ . Ci aspettiamo che queste ultime, nell'intorno di  $z \rightarrow 0$  siano nulle. Calcoliamo la derivata prima della  $G(z)$  rispetto a  $z$ :

$$\frac{dG(z)}{dz} = \frac{(k_- - k_+ c) z^2 (3k_- - 2k_+ c z)}{(k_- - k_+ c z)^2}.$$

La precedente, calcolata nel limite di  $\lim_{z \rightarrow 0}$  è nulla, come ci aspettavamo:  $P(1) = 0$ . Procediamo con il calcolo della derivata seconda:

$$\frac{d^2 G}{dz^2} = \frac{2(k_- - k_+ c) z (3k_-^2 - 3k_- k_+ c z + k_+^2 c^2 z^2)}{(k_- - k_+ c z)^3}.$$

Anche questa, calcolata nell'intorno di zero, risulta nulla, implicando che  $P(2) = 0$ . La derivata terza è:

$$\frac{d^3 G(z)}{dz^3} = \frac{6k_-^3 (k_- - k_+ c)}{(k_- - k_+ c z)^4}.$$

Da cui, per la (A.2.2), segue che

$$P(3) = 1 - \frac{k_+ c}{k_-}, \quad (\text{A.2.3})$$

come ci aspettavamo.



# Bibliografia

- [1] E. Orlandini; F. Baldovin, *Stochastic mechanics*.
- [2] E. Orlandini; F. Baldovin; F. Seno, *Polymerization induces non-Gaussian diffusion*, in: *Frontiers in Physics*, **7**, 124, 2019.
- [3] W. J. Briels, *Theory of Polymer Dynamics*, Lectures, 1998.
- [4] D. T. Gillespie, *Markov Processes, an introduction for physical scientists*, Accademic Press, 1992.
- [5] D. T. Gillespie, *The mathematics of Brownian motion and Johnson noise*, American Journal of Physics **64**, 225, 1996.
- [6] K. Huang, *Meccanica statistica*, Zanichelli, 2017.
- [7] M. Kardar, *Statistical Physics of Particles*, Cambridge University Press, 2007.
- [8] P. K. Kundu; I. M. Cohen; D. R. Rowling, *Fluid Mechanics*, Accademic Press, 2012.
- [9] M. Loreti, *Teoria degli errori e fondamenti di statistica*, Zanichelli, 1998.
- [10] C. Marastoni, *Dispense del corso Analisi Matematica 3*, Università degli studi di Padova, A.A. 2017/2018.