

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI
BOLOGNA

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI
Corso di Laurea in Fisica

**Stati Stazionari
di Non Equilibrio
su Network**

Tesi di Laurea

Relatore:
Chiar.mo Prof.
Armando Bazzani

Presentata da:
Davide Bianchini

Correlatore:
Dott. Matteo Polettini

Sessione I
Anno Accademico 2010/2011

Indice

1	Network e Master Equation	2
1.1	Network	2
1.1.1	Progressione di rami, catene e circuiti	3
1.1.2	Connessione	3
1.1.3	Grafi diretti	4
1.1.4	Trees	5
1.1.5	Corde ed insieme fondamentale	6
1.1.6	Decomposizione di circuiti e cicli	7
1.2	Master equation	12
1.2.1	Catene e processi	12
1.2.2	Probabilità di transizione	12
1.2.3	Processi di Markov	13
1.2.4	Master equation	13
1.2.5	Corrente	14
1.2.6	Soluzione della master equation	15
1.2.7	Soluzione stazionaria	16
1.2.8	Teorema di Kirchhoff per il calcolo della soluzione stazionaria	16
1.2.9	Soluzione di equilibrio	18
1.3	Large Deviation Theory	19
2	Entropia e produzione di entropia	21
2.1	Entropia	21
2.1.1	Produzione di Entropia	23
2.2	Produzione di entropia allo stato stazionario	24
2.2.1	Correnti e affinità associate ai cicli fondamentali	24
3	Principio di minima produzione di entropia	27
3.1	Produzione di entropia in sistemi vicini all'equilibrio - I	28
3.2	Produzione di entropia in sistemi vicini all'equilibrio - II	28
3.3	Produzione di entropia lontano dall'equilibrio	30

3.4	Produzione di entropia	31
3.4.1	Connessioni tra rate function e produzione di entropia	32
3.5	Minima produzione di entropia	32
3.6	Esempio fisico di grafo uniciclico	33
A	Dimostrazione del MinEP vicino all'equilibrio	35
B	Calcolo della rate function per un grafo uniciclo	37
B.1	Induzione	40

Sommario

La più grande difficoltà nello studio dei sistemi fuori dall'equilibrio consta nel generalizzare questi sistemi: infatti mentre all'equilibrio tutti sistemi si comportano in maniera simile, fuori dall'equilibrio ogni sistema ha un suo modo di comportarsi.

Utilizzando la teoria dei grafi sono stati illustrati dei risultati generali ottenuti nello studio dei sistemi vicino all'equilibrio. Infine è stato analizzato il comportamento di una particolare classe di sistemi in regimi arbitrariamente lontani dall'equilibrio. Il filo conduttore nello studio di questi sistemi è il *Principio di Minima Produzione di Entropia* (MinEP), il quale asserisce che un sistema tende allo stato per il quale la produzione di entropia è minima consistentemente con i vincoli esterni che impediscono al sistema di rilassare verso l'equilibrio. In particolare si è studiata la connessione fra la produzione di entropia e la velocità con cui questi sistemi raggiungono lo stato stazionario.

Una congettura relativa alla minima produzione di entropia per sistemi arbitrariamente lontani dall'equilibrio è stata quindi dimostrata per grafi unicyclici particolarmente semplici.

Introduzione

Nel primo capitolo verranno introdotti i concetti di *Network* [1, 2] e di *Master Equation* [2], con particolare attenzione agli stati stazionari e a quelli di equilibrio. Il primo capitolo terminerà con una breve introduzione alla *Large Deviation Theory* [3], uno strumento statistico che sarà utile in seguito.

Nel secondo capitolo si tratterà dell'entropia dei sistemi associati ai grafi ; si introdurrà poi il concetto di *produzione di entropia* [4, 5, 2] e verrà inoltre presentata la teoria di Schnakenberg [2] per la produzione di entropia allo stato stazionario.

Nel terzo e ultimo capitolo verrà enunciato il *principio di minima produzione di entropia* (MinEP), enunciato per la prima volta da Prigogine [6], e verranno presentati due approcci completamente diversi che riusciranno ad enunciare il MinEP in sistemi che si trovano in stati vicini all'equilibrio [5, 7]. Il lavoro si conclude con lo studio di una classe particolarmente semplice di sistemi, rappresentabili attraverso dei grafi *uniciclici*, per il quale si è riusciti ad enunciare il MinEP per stati arbitrariamente lontani dall'equilibrio. La speranza per il futuro è quella di riuscire a generalizzare quanto è stato formalizzato per i grafi uniciclici semplici a dei sistemi più complessi.

Capitolo 1

Network e Master Equation

In questo capitolo verranno trattati i concetti di Network, di Master Equation e di stati stazionari. Verranno discussi vari tipologie di Network e di grafo e di metodi matematici per trattare i grafi. Verrà introdotta la Master Equation e verranno discusse le varie tipologie di soluzione.

Il capitolo si concluderà con una breve introduzione alla Large Deviation Theory.

1.1 Network

Per descrivere un sistema fisico in evoluzione può essere conveniente utilizzare il concetto di *networks* o *reti*: definiamo come network un insieme di stati fisici (detti *vertici*) tra i quali il sistema può transire. Le transizioni ammesse sono dette *rami*. Lo strumento matematico per rappresentare i network è il *grafo*. Un grafo *finito non orientato* \mathcal{G} corrisponde all'unione dell'insieme V dei vertici del network e dell'insieme E dei suoi rami. Un esempio di grafo può essere il seguente:

Nell'esempio in questione il grafo \mathcal{G} è composto da quattro vertici connessi tra di loro attraverso cinque rami:

$$\begin{aligned}\mathcal{G} &= E \cup V \\ E &= \{e_1, e_2, e_3, e_4, e_5\} \\ V &= \{v_1, v_2, v_3, v_4\}\end{aligned}\tag{1.1}$$

Un sistema fisico composto da quattro stati fra i quali è possibile transitare può essere ben rappresentato da questo grafo.

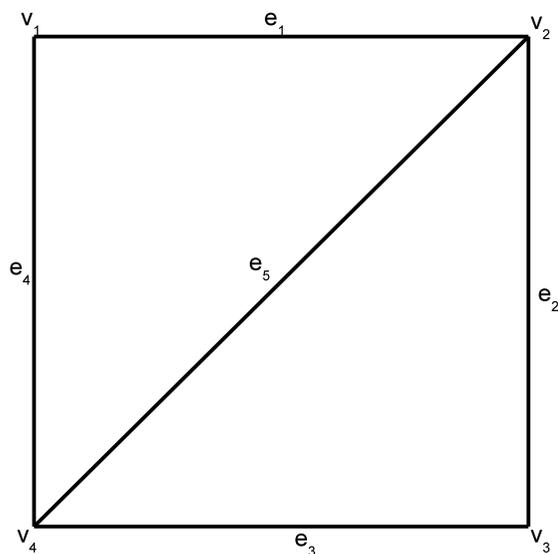


Figura 1.1: Un grafo \mathcal{G}

1.1.1 Progressione di rami, catene e circuiti

Si consideri un grafo \mathcal{G} composto da N vertici $\{v_1, v_2, \dots, v_N\}$ e da E rami $\{e_1, e_2, \dots, e_E\}$. Una sequenza finita $\{\bar{e}_1, \bar{e}_2, \dots, \bar{e}_n\}$ di n rami (non necessariamente distinti) si dice *progressione di rami* di lunghezza n se esistono $\{\bar{v}_0, \bar{v}_1, \dots, \bar{v}_n\}$ $n + 1$ vertici, non necessariamente distinti tra loro, tali che il ramo \bar{e}_i connetta i vertici \bar{v}_{i-1} e \bar{v}_i . Una progressione si dice *chiusa* se $\bar{v}_0 = \bar{v}_n$ e *aperta* se $\bar{v}_0 \neq \bar{v}_n$. Ad esempio $\{e_1, e_2, e_3, e_5, e_1\}$ dell'esempio precedente costituiscono una progressione chiusa, mentre $\{e_1, e_2, e_3, e_5, e_2\}$ ne costituiscono una aperta. Se tutti i rami di una progressione sono distinti tra loro la progressione prende il nome di *catena di progressione* o *circuito di progressione* a seconda se questa è aperta o chiusa. Formalmente l'espressione "di progressione" può essere omessa se non si considera la lunghezza della progressione. Le catene ed i circuiti vengono detti *semplici* se tutti i vertici collegati sono distinti fra loro (escludendo ovviamente $v_0 = v_n$ per i circuiti). Nell'esempio precedente $\{e_1, e_2, e_5\}$ è un circuito semplice, mentre $\{e_1, e_5, e_3, e_2\}$ è una catena *non* semplice.

1.1.2 Connessione

Un grafo \mathcal{G} si dice *connesso* se per ogni coppia (v_i, v_j) di vertici esiste almeno una catena che li connette. La connessione di un grafo può essere espressa

in termini topologici:

Teorema. *Un grafo \mathcal{G} è connesso se e solo se l'insieme V dei suoi vertici non può essere diviso in due sottoinsiemi V_1 e V_2 tali che tutti i vertici vicini di ogni vertice (cioè connessi ad esso da un solo ramo) appartengono allo stesso sottoinsieme.*

Di seguito verranno utilizzati solamente grafi connessi; infatti se un sistema è rappresentabile da un grafo non connesso, significa che il sistema stesso è scomponibile in due parti tra di loro non interagenti.

1.1.3 Grafi diretti

Un grafo \mathcal{G} viene detto *diretto* se ognuno dei rami e_i è dotato di un verso. I rami orientati x_e sono detti *archi*.

Ad esempio:

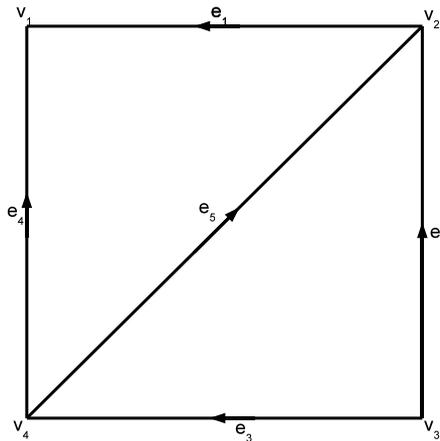


Figura 1.2: Grafo diretto \mathcal{G}

Dato un grafo orientato è possibile definire una matrice \mathcal{D} di orientazione:

$$\mathcal{D}(i, x_e) = \begin{cases} +1 & \text{se } i \leftarrow x_e \\ -1 & \text{se } i \rightarrow x_e \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (1.2)$$

in altre parole, dati un vertice i ed un arco x_e , \mathcal{D} è pari a +1 se x_e “entra” in i , -1 se ne esce e 0 se x_e non connette i . Ad esempio $\mathcal{D}(v_2, e_1) = +1$ e $\mathcal{D}(v_2, e_4) = 0$.

In analogia con quanto avviene per i grafi non orientati, si definisce *path*, un insieme di archi distinti che collegano due vertici con un percorso aperto, mentre si definisce *ciclo* un circuito orientato.

1.1.4 Trees

Un sottografo \mathcal{G}' di un grafo \mathcal{G} è composto dall'unione di un sottoinsieme dei vertici di \mathcal{G} e da un sottoinsieme dei rami di \mathcal{G} che connettono questi vertici; un sottografo si dice *coprente* se contiene tutti i vertici del grafo. Un sottografo \mathcal{T} si dice *tree* se non contiene circuiti al suo interno. Un tipo di tree particolarmente importante nella teoria dei grafi è detto *maximal tree*: $\mathcal{T}(\mathcal{G})$ viene detto maximal tree se e solo se:

1. $\mathcal{T}(\mathcal{G})$ è un sottografo coprente
2. $\mathcal{T}(\mathcal{G})$ è connesso
3. $\mathcal{T}(\mathcal{G})$ non contiene circuiti

È evidente che in un grafo connesso \mathcal{G} composto da N vertici e da E rami i vari maximal trees $\mathcal{T}(\mathcal{G})$ avranno $N - 1$ rami, e che inoltre sono ottenuti rimuovendo $\nu = E - N + 1$ rami dal grafo \mathcal{G} . In seguito i vari maximal trees di un grafo \mathcal{G} verranno denotati con $\mathcal{T}^{(\mu)}(\mathcal{G}), \mu = 1, 2, \dots, M$, dove M rappresenta il numero di maximal trees del grafo, che dipende fortemente dalla topologia del grafo in questione. Ad esempio il grafo d'esempio presenta $M = 8$ maximal trees differenti:

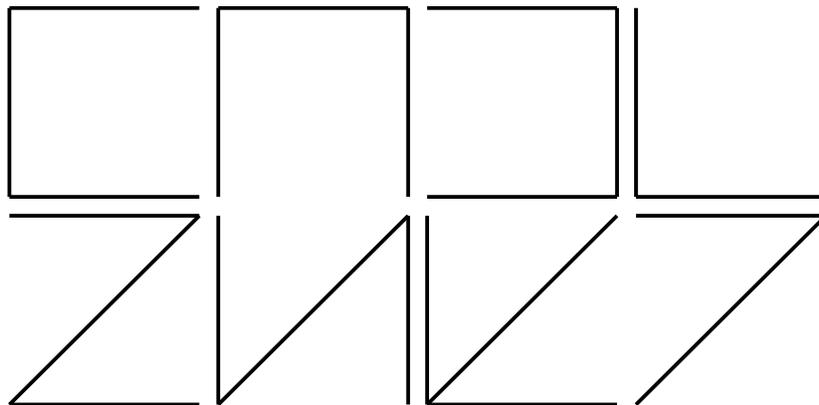


Figura 1.3: Maximal trees $\mathcal{T}^{(\mu)}(\mathcal{G})$

Per ogni maximal tree $\mathcal{T}^{(\mu)}(\mathcal{G})$ di un grafo esiste un set di sottografi orientati $\mathcal{T}_i^{(\mu)}(\mathcal{G})$, ottenuti ognuno dirigendo i vari rami verso il vertice i .

Ad esempio, considerando il set dei sottografi orientati verso il vertice v_1 (quello in alto a sinistra):

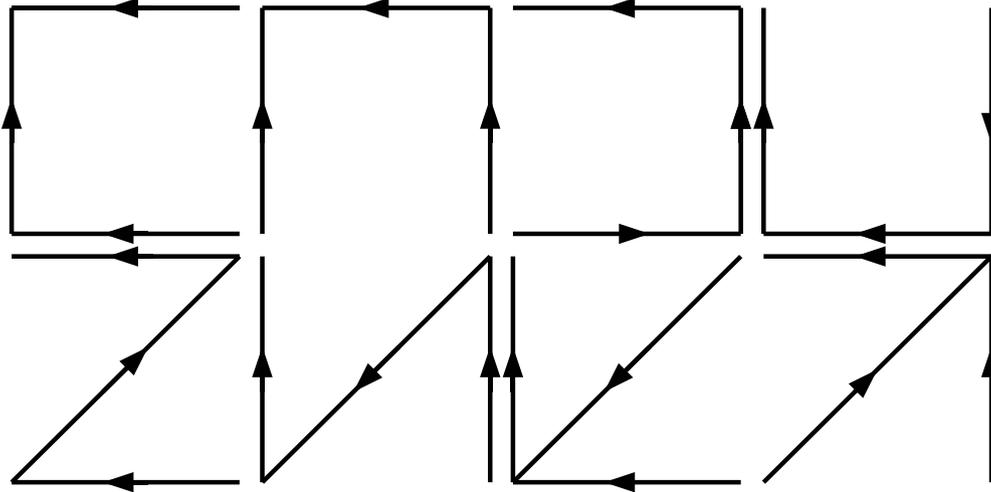


Figura 1.4: Maximal trees $\mathcal{T}_{v_1}^{(\mu)}(\mathcal{G})$

1.1.5 Corde ed insieme fondamentale

Dato un grafo \mathcal{G} ed un suo maximal tree $\mathcal{T}^{(\mu)}(\mathcal{G})$ si definisce *corda* un ramo s_α appartenente al grafo di partenza, ma non appartiene al maximal tree in questione. Ogni maximal tree $\mathcal{T}^{(\mu)}(\mathcal{G})$ genera $\nu = E - N + 1$ corde che formano l'*insieme fondamentale* di corde. A partire da un maximal tree $\mathcal{T}^{(\mu)}(\mathcal{G})$ si può generare l'*insieme fondamentale dei circuiti*: si aggiunga ad esso una corda s_α , ottenendo così un circuito, e si rimuovano i rami che non fanno parte di esso; iterando questo processo per tutte le corde si ottiene l'*insieme fondamentale di circuiti*. Ad esempio le corde generate dal primo maximal tree di FIG.(1.3):

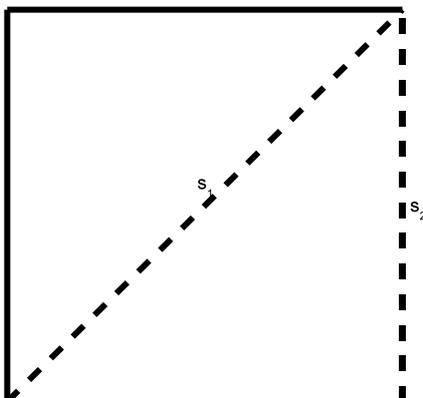


Figura 1.5: Corde generate da un maximal tree

mentre i due circuiti fondamentali generati sono:

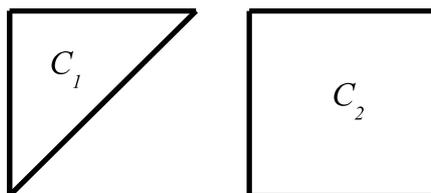


Figura 1.6: Circuiti fondamentali di un maximal tree

1.1.6 Decomposizione di circuiti e cicli

È da ritenersi di fondamentale importanza il seguente teorema di teoria dei grafi:

Teorema. *Sia \mathcal{G} un grafo e $\{C_1, C_2, \dots, C_\nu\}$ un set fondamentale di circuiti ottenuto da un maximal tree $\mathcal{T}^{(\mu)}(\mathcal{G})$. Sia \mathcal{C} un qualunque circuito di \mathcal{G} , allora \mathcal{C} può essere espresso come combinazione di circuiti del set fondamentale:*

$$\mathcal{C} = \bigoplus_{\alpha=1}^{\nu} \rho_{\alpha} C_{\alpha} \quad (1.3)$$

$$\rho_{\alpha} = 0, 1$$

dove

$$\mathcal{C} = C_i \oplus C_j \quad (1.4)$$

rappresenta un sottografo che ha come rami l'insieme $E(C)$, differenza simmetrica degli insiemi dei rami dei due circuiti componenti:

$$E(C) = [E(C_i) \setminus E(C_j)] \cup [E(C_j) \setminus E(C_i)] \quad (1.5)$$

in altre parole nella somma vengono esclusi i rami presenti in ambedue i circuiti.

Ad esempio il circuito C :

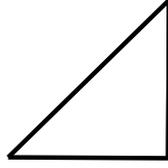


Figura 1.7: Circuito C

è dato da:

$$C = C_1 \oplus C_2$$

Questo teorema può anche essere applicato ai cicli.

Sia \mathcal{G} un grafo diretto e ne sia $\vec{\mathcal{P}}$ un sottografo orientato. Siano $\{x_1, x_2, \dots, x_E\}$ i suoi archi; si può definire la quantità:

$$\mathcal{S}_e(\vec{\mathcal{P}}) = \begin{cases} +1 & \text{se } e \in \vec{\mathcal{P}}, \vec{\mathcal{P}}, x_e \text{ paralleli} \\ -1 & \text{se } e \in \vec{\mathcal{P}}, \vec{\mathcal{P}}, x_e \text{ antiparalleli} \\ 0 & \text{se } x_e \notin \vec{\mathcal{P}} \end{cases} \quad (1.6)$$

dove per paralleli si intende che l'arco x_e associato al ramo e sia equiverso al sottografo orientato $\vec{\mathcal{P}}$ sul ramo e .

In questo modo è possibile generalizzare il concetto di sottografo orientato, estendendolo anche a sistemi che comprendono più volte uno stesso ramo; infatti \mathcal{S}_e è lineare nell'argomento:

$$\mathcal{S}_e(c_1 \vec{\mathcal{P}}_1 + c_2 \vec{\mathcal{P}}_2) = c_1 \mathcal{S}_e(\vec{\mathcal{P}}_1) + c_2 \mathcal{S}_e(\vec{\mathcal{P}}) \quad c_1, c_2 \in \mathbb{Z} \quad (1.7)$$

È inoltre possibile definire l'operatore lineare ∂_i :

$$\partial_i \vec{\mathcal{P}} = \sum_{e=1}^E \mathcal{D}(i, x_e) \mathcal{S}_e(\vec{\mathcal{P}}) \quad (1.8)$$

Inoltre, se $\vec{\mathcal{P}}$ è un ciclo si ha:

$$\partial_i \vec{\mathcal{P}} = 0 \quad (1.9)$$

La relazione (1.9) viene detta *Teorema di Tellegen*.

Sia ora $\vec{\mathcal{P}}$ un qualunque ciclo, comunque complesso, di \mathcal{G} . Considero ora $\{C_1, C_2, \dots, C_\nu\}$ un insieme fondamentale di circuiti del grafo \mathcal{G} . Da questi circuiti costruiamo un insieme fondamentale di cicli, scegliendo arbitrariamente un verso di percorrenza dei rami dei circuiti, con il vincolo che per ogni vertice “entri” un ramo e ne “esca” un’altro: $\{\vec{C}_1, \vec{C}_2, \dots, \vec{C}_\nu\}$. Si può inoltre definire la seguente operazione:

$$(\vec{\mathcal{P}}, \vec{C}_\alpha) = \mathcal{S}_\alpha(\vec{\mathcal{P}}) \mathcal{S}_\alpha(\vec{C}_\alpha) \quad \alpha = 1, 2, \dots, \nu \quad (1.10)$$

A partire da questa espressione è possibile rappresentare qualsiasi sottografo $\vec{\mathcal{P}}$ orientato come somma di cicli fondamentali:

$$\vec{\mathcal{P}} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} (\vec{\mathcal{P}}, \vec{C}_\alpha) \vec{C}_\alpha \quad (1.11)$$

Questa rappresentazione tornerà molto utile in quanto consente di trattare un sottografo arbitrariamente complesso come sovrapposizione di semplici cicli.

Esempio:

Si consideri un grafo diretto \mathcal{G} ed un maximal tree $\mathcal{T}(\mathcal{G})$ associato:

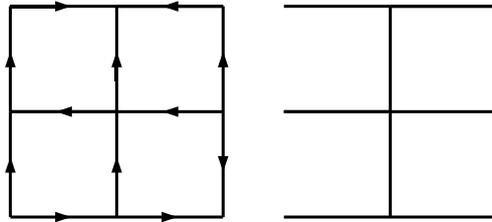


Figura 1.8: Grafo quadriciclico \mathcal{G} e maximal tree $\mathcal{T}(\mathcal{G})$ associato

Le corde generate e i cicli fondamentali sono dati da:
 Si consideri, ad esempio, un sottografo orientato $\vec{\mathcal{P}}$ sul grafo \mathcal{G} :

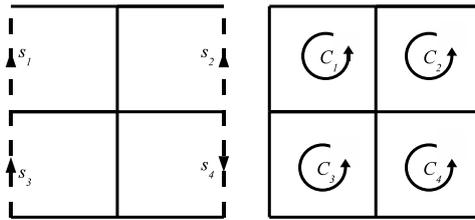


Figura 1.9: Corde e cicli fondamentali di \mathcal{G}

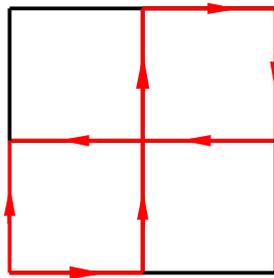


Figura 1.10: Sottografo \mathcal{P}

Per scomporre $\vec{\mathcal{P}}$ in cicli fondamentali bisogna calcolare le quantità:

$$\begin{aligned} (\vec{\mathcal{P}}, \vec{\mathcal{C}}_1) &= \mathcal{S}_{s_1}(\vec{\mathcal{P}}) \mathcal{S}_{s_1}(\vec{\mathcal{C}}_1) = 0 \\ (\vec{\mathcal{P}}, \vec{\mathcal{C}}_2) &= \mathcal{S}_{s_2}(\vec{\mathcal{P}}) \mathcal{S}_{s_2}(\vec{\mathcal{C}}_2) = -1 \\ (\vec{\mathcal{P}}, \vec{\mathcal{C}}_3) &= \mathcal{S}_{s_3}(\vec{\mathcal{P}}) \mathcal{S}_{s_3}(\vec{\mathcal{C}}_3) = +1 \\ (\vec{\mathcal{P}}, \vec{\mathcal{C}}_4) &= \mathcal{S}_{s_4}(\vec{\mathcal{P}}) \mathcal{S}_{s_4}(\vec{\mathcal{C}}_4) = 0 \end{aligned}$$

Quindi $\vec{\mathcal{P}}$ può essere espresso come:

$$\vec{\mathcal{P}} = -\vec{\mathcal{C}}_2 + \vec{\mathcal{C}}_3 = \vec{\mathcal{C}}_2 + \vec{\mathcal{C}}_3 \quad (1.12)$$

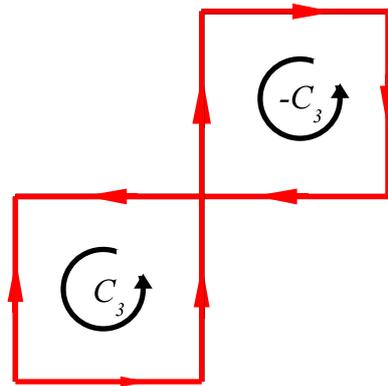


Figura 1.11: Sottografo scomposto in cicli fondamentali

1.2 Master equation

Nella descrizione dei sistemi fisici complessi spesso si incontrano situazioni in cui il sistema fisico può occupare un insieme discreto di stati, con la possibilità di saltare da uno stato all'altro. Un esempio di sistema che può transitare da uno stato ad un altro in maniera discreta è una reazione chimica nella quale la sostanza A si trasforma nella sostanza B passando dallo stato intermedio X : la quantità $x :=$ numero di molecole del tipo X può saltare da un valore x al valore $x - 1$ o $x + 1$, ovviamente senza passare per stati intermedi. La natura discreta del sistema fisico può essere o meno intrinseca: ad esempio il caso della reazione chimica ha natura intrinsecamente discreta. D'altra parte nello studio di un sistema continuo potrebbe essere conveniente suddividerlo in più sottosistemi discreti, ognuno di quali rappresenta una moltitudine di stati fisici.

1.2.1 Catene e processi

I sistemi fisici appena descritti possono avere natura temporale sia discreta che continua; in caso il tempo sia discreto si parla di *catene*, mentre nel caso di tempo continuo si parla di *processi*. Nelle catene l'evoluzione temporale avviene per "step" Δt ; questo tipo di evoluzione può essere intrinseca o meno nella natura del sistema: molti fenomeni non hanno natura istantanea, mentre per altri è necessario attendere un certo periodo di tempo affinché si raggiunga un equilibrio locale. Nei processi invece le transizioni avvengono con soluzione di continuità; la continuità della variabile temporale consente di utilizzare equazioni differenziali per studiare l'evoluzione di questi sistemi.

1.2.2 Probabilità di transizione

Si consideri l'insieme $S = \{s_1, s_2, \dots\}$ (non necessariamente finito, ma numerabile), degli stati con cui un certo processo fisico può essere rappresentato. Si definisce *probabilità di transizione* $\mathbb{P}(i', t' | i'', t'', \dots, i, t)$ la probabilità che, dato il sistema allo stato i al tempo t , si trovi il sistema nello stato i' al tempo t' , passando per i vari stati i'' ai momenti t'' . Per la conservazione della probabilità ovviamente si ha:

$$\sum_{i'} \mathbb{P}(i', t' | i'', t'', \dots, i, t) = 1 \quad \forall t'', \dots, t', t \in \mathbb{R}^+ \quad (1.13)$$

Equivalentemente nel caso di una catena la probabilità di transizione assume la forma $\mathbb{P}(i', t_{n'} | i'', t_{n''}, \dots, i, t_n)$, dove t_k è l'istante di tempo allo step k .

1.2.3 Processi di Markov

Una tipologia di processi assai rilevanti è quella dei *processi di Markov*, per i quali la probabilità di transire tra due stati dipende solo da questi due stati, e non dal cammino precedentemente fatto. Per questo motivo i processi di Markov vengono detti “senza memoria”. La probabilità di transizione per un processo o una catena di Markov è data da:

$$\mathbb{P}(i', t' | i'', t'', \dots, i, t) = \mathbb{P}(i', t' | i'', t'') \quad (1.14)$$

Si considerino ora delle probabilità di transizione di una catena di Markov. Si definisce matrice di transizione π la matrice che ha come entrate le probabilità di transizione fra i vari stati:

$$\pi_{i'i}(n) = \mathbb{P}(i', t_n | i, t_{n-1}) \quad \forall n \in \mathbb{N} \quad (1.15)$$

Questa matrice è a tutte entrate positive e si definisce *stocastica*, in quanto la somma degli elementi di una colonna è pari a 1:

$$\sum_{i'} \pi_{i'i}(n) = \sum_{i'} \mathbb{P}(i', t_{n+1} | i, t_n) = 1 \quad (1.16)$$

Nel caso di un processo di Markov vengono invece definite *transition rates* (*TR*) le quantità:

$$w_{i'i}(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\mathbb{P}(i', t + \Delta t | i, t)}{\Delta t} \quad i \neq i' \quad (1.17)$$

1.2.4 Master equation

Consideriamo ora un processo di Markov; data probabilità $p_i(t)$ di trovare il sistema nello stato i al tempo t per ogni stato i , la probabilità di trovarlo nello stato i' al tempo $t + \Delta t$ è data da:

$$p_{i'}(t + \Delta t) = \sum_i \mathbb{P}(i', t + \Delta t | i, t) p_i(t) \quad (1.18)$$

Essa corrisponde alla somma delle varie probabilità di trovarsi nello stato i moltiplicate per la rispettiva probabilità di transire nello stato i' in un tempo Δt .

È possibile riscrivere la (1.18) come:

$$\begin{aligned} p_{i'}(t + \Delta t) &= \sum_i \mathbb{P}(i', t + \Delta t | i, t) p_i(t) - \sum_i \mathbb{P}(i, t + \Delta t | i', t) p_{i'}(t) \\ &+ \sum_i \mathbb{P}(i, t + \Delta t | i', t) p_{i'}(t) \end{aligned} \quad (1.19)$$

ottenendo:

$$p_{i'}(t + \Delta t) - p_{i'}(t) \sum_i \mathbb{P}(i, t + \Delta t | i', t) = \sum_i [\mathbb{P}(i', t + \Delta t | i, t) p_i(t) - \mathbb{P}(i, t + \Delta t | i', t) p_{i'}(t)]$$

dalla normalizzazione della probabilità di transizione si ha:

$$p_{i'}(t + \Delta t) - p_{i'}(t) = \sum_i [\mathbb{P}(i', t + \Delta t | i, t) p_i(t) - \mathbb{P}(i, t + \Delta t | i', t) p_{i'}(t)] \quad (1.20)$$

Al secondo membro della (1.20) il termine $i = i'$ può essere tralasciato, quindi:

$$p_{i'}(t + \Delta t) - p_{i'}(t) = \sum_{i \neq i'} [\mathbb{P}(i', t + \Delta t | i, t) p_i(t) - \mathbb{P}(i, t + \Delta t | i', t) p_{i'}(t)] \quad (1.21)$$

Dividendo la (1.21) per Δt ed eseguendo il limite $\Delta t \rightarrow 0$ si ottiene, ricordando la definizione di derivata e la (1.17):

$$\frac{d}{dt} p_{i'}(t) = \sum_{i \neq i'} [w_{i'i}(t) p_i(t) - w_{ii'}(t) p_{i'}(t)] \quad (1.22)$$

La master equation è quindi un'equazione differenziale ordinaria che determina l'evoluzione del sistema fisico.

1.2.5 Corrente

Si definisce corrente J_{ij} tra due stati i e j la quantità

$$J_{ij}(t) = w_{ij} p_j(t) - w_{ji} p_i(t) \quad (1.23)$$

La corrente rappresenta quindi il flusso di probabilità dallo stato j verso lo stato i . La (1.22) può quindi essere riscritta come:

$$\frac{d}{dt} p_i(t) = \sum_j J_{ij} \quad (1.24)$$

1.2.6 Soluzione della master equation

Si è detto che la (1.22) descrive l'evoluzione temporale della distribuzione di probabilità di un sistema di trovarsi in uno dei suoi stati. Per la soluzione formale della (1.22) si introduce la quantità $v_{i'}(t)$:

$$v_{i'}(t) = \sum_i w_{ii'}(t) \quad (1.25)$$

È così possibile riscrivere la (1.22):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} p_{i'}(t) &= \sum_{i \neq i'} (w_{i'i}(t) - \delta_{ii'} v_{i'}(t)) p_i(t) \\ &\equiv \sum_i W_{i'i}(t) p_i(t) \end{aligned} \quad (1.26)$$

dove:

$$W_{i'i}(t) = \begin{cases} w_{i'i}(t) & \text{se } i \neq i' \\ -v_{i'}(t) & \text{se } i = i' \end{cases} \quad (1.27)$$

Si può ora riscrivere la (1.22) in forma vettoriale:

$$\frac{d}{dt} p(t) = W p(t) \quad (1.28)$$

Oppure nella forma:

$$\frac{d}{dt} |p_t\rangle = W |p_t\rangle \quad (1.29)$$

la cui soluzione formale è data da:

$$|p_t\rangle = e^{tW} |p_0\rangle \quad (1.30)$$

La soluzione generale prende la forma:

$$p_i(t) = \sum_{\mu} c_{\mu} v_i^{(\mu)} Q_i^{(\mu)}(t) e^{-\lambda_{\mu} t} \quad (1.31)$$

dove $\{v^{(1)}, v^{(2)}, \dots\}$ sono gli autovettori della matrice $-W$ relativi agli autovalori $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots\}$, mentre $\{c_1, c_2, \dots\}$ sono costanti. Le funzioni $Q_i^{(\mu)}(t)$ sono dei polinomi di grado pari alla molteplicità dell'autovalore μ , diminuita di uno.

Si vuole ora prestare particolare attenzione a due tipi particolari di soluzioni della master equation, la soluzione *stazionaria* e la soluzione *di equilibrio*.

1.2.7 Soluzione stazionaria

Una soluzione particolare della (1.22) è quella stazionaria p_i^* , ovvero tale che non varia nel tempo:

$$0 = \frac{d}{dt}p_i^* = \sum_j w_{ij}p_j^* - w_{ji}p_i^* = \sum_j J_{ij}^* \quad (1.32)$$

Questa soluzione infatti rappresenta una situazione nella quale la corrente di probabilità entrante in uno stato è pari a quella uscente.

Attraverso la teoria delle equazioni differenziali ordinarie è possibile dimostrare [2] che la soluzione stazionaria esiste ed è unica. Le sole condizioni per l'esistenza e l'unicità dello stato stazionario sono date da:

1. per ogni coppia di stati i e i' esiste un percorso che li collega attraverso rami le cui transition rates siano non nulle
2. se esiste $w_{ij} > 0$ allora esiste $w_{ji} > 0$, vale a dire che ogni ramo è percorribile nei due versi

Verrà ora enunciato un teorema per il calcolo della soluzione stazionaria.

1.2.8 Teorema di Kirchhoff per il calcolo della soluzione stazionaria

Dato un sistema discreto regolato da una master equation su di un grafo \mathcal{G} è possibile calcolare la soluzione stazionaria della master equation senza dover risolvere l'equazione differenziale associata, grazie al seguente teorema, dovuto a G. Kirchhoff:

Teorema. *Sia dato un grafo orientato \mathcal{G} di N vertici connesso con transition rates assegnate; dato un maximal tree orientato $\mathcal{T}_i^{(\mu)}(\mathcal{G})$ si definisce*

$$A\left(\mathcal{T}_i^{(\mu)}(\mathcal{G})\right) = \prod_{n=1}^{N-1} w_{i_{n+1}, i_n} \quad (1.33)$$

come il prodotto delle transition rates con l'orientazione dettata dall'orientazione del maximal tree $\mathcal{T}_i^{(\mu)}(\mathcal{G})$.

La soluzione stazionaria è data da:

$$p_i^* = \frac{S_i}{S} \quad (1.34)$$

dove:

$$S_i = \sum_{\mu} A(\mathcal{T}_i^{(\mu)}(\mathcal{G})) \quad (1.35)$$

$$S = \sum_{i=1}^N S_i \quad (1.36)$$

In altre parole la soluzione stazionaria p_i^* è ottenuta mediando sui percorsi dati dai maximal tree orientati il prodotto delle transition rates per raggiungere lo stato i .

Esempio

Si consideri un grafo triangolare \mathcal{G} : i cui maximal trees $\mathcal{T}^{(\mu)}(\mathcal{G})$ sono dati da:

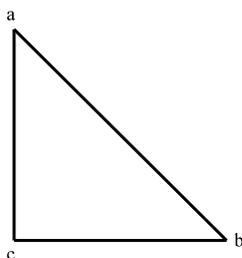


Figura 1.12: Grafo triangolare \mathcal{G}

Utilizzando la notazione del teorema precedente si ha:

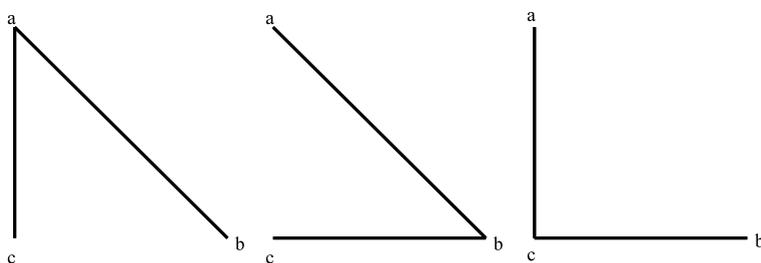


Figura 1.13: Maximal trees $\mathcal{T}^{(\mu)}(\mathcal{G})$

$$S_a = w_{ac}w_{ab} + w_{ab}w_{bc} + w_{ac}w_{cb} \quad (1.37)$$

$$S_b = w_{ba}w_{ca} + w_{ba}w_{bc} + w_{bc}w_{ca} \quad (1.38)$$

$$S_c = w_{ca}w_{ab} + w_{cb}w_{ba} + w_{ca}w_{cb} \quad (1.39)$$

$$S = S_a + S_b + S_c \quad (1.40)$$

La soluzione stazionaria è quindi data da:

$$p_a^* = \frac{S_a}{S} \quad (1.41)$$

$$p_b^* = \frac{S_b}{S} \quad (1.42)$$

$$p_c^* = \frac{S_c}{S} \quad (1.43)$$

Scegliendo ad esempio $w_{ij} = \lambda$ se il per $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow a$ e $w_{ij} = 1$ per $a \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow a$ si ottiene

$$S_a = S_b = S_c = \lambda^2 + \lambda + 1 \quad (1.44)$$

ottenendo

$$p_a^* = p_b^* = p_c^* = \frac{1}{3} \quad (1.45)$$

1.2.9 Soluzione di equilibrio

Un caso particolare della soluzione stazionaria è quella di equilibrio p^0 per la quale le correnti su tutti i rami si annullano.

$$0 = J_{ij}^0 = w_{ij}p_j^0 - w_{ji}p_i^0 \quad (1.46)$$

Questa soluzione è anche detta soluzione di *bilancio dettagliato*.

Esempio

Si considerino quattro fili conduttori disposti in modo da formare un quadrato. Se non viene connesso alcun generatore, il moto degli elettroni, dato dall'agitazione termica, è tale da non generare alcuna corrente elettrica: statisticamente tanti elettroni lasciano un nodo in direzione di un secondo quanti lasciano il secondo per il primo e la situazione si dice di equilibrio. Se viene connesso un generatore in serie con questi fili questi elettroni avranno una direzione del moto privilegiata; in ogni nodo la concentrazione di elettroni non cambia nel tempo, però non vi è alcun bilancio dettagliato sui vari rami e la situazione è stazionaria.

1.3 Large Deviation Theory

La *Large Deviation Theory* [3] è un metodo statistico per studiare il decadimento esponenziale della probabilità di sistemi stocastici, come ad esempio la probabilità che un sistema governato da una Master Equation si trovi lontano dallo stato stazionario dopo un grande numero di interazioni.

Sia A_n una variabile stocastica identificabile dall'indice n . Sia $P(A_n \in B)$ la probabilità che A_n appartenga ad un certo insieme B . Si dice che $P(A_n \in B)$ soddisfa il *large deviation principle* con *rate* I_B se esiste il limite:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} -\frac{1}{n} \log P(A_n \in B) = I_B \quad (1.47)$$

Se $P(A_n \in B)$ soddisfa il principio delle grandi deviazioni si ha che:

$$P(A_n \in B) \asymp e^{-nI_B} \quad (1.48)$$

dove:

$$a_n \asymp b_n \iff \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \log a_n = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \log b_n \quad (1.49)$$

Ad esempio in un set di n variabili indipendenti e identicamente distribuite gaussianamente con media μ , la probabilità che la loro media sia uguale a x si comporta come $e^{-nI(x)}$, dove $I(x) = 0$ se e solo se $x = \mu$; in altre parole, la probabilità che la loro media sia x tende a zero al crescere di n , a meno che $x = \mu$, nel qual caso la probabilità tende a 1.

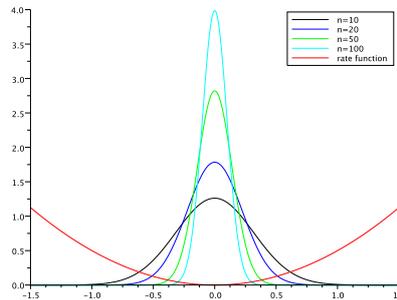


Figura 1.14: Distribuzione (non normalizzata) della media di n variabili identicamente distribuite a media nulla e rate function associata

È possibile definire un large deviation principle anche per una distribuzione di probabilità: si consideri, ad esempio

$$P(A_n \in [a, a + da]) = p(A_n = a)da \quad (1.50)$$

In questo caso se la probabilità soddisfa il large deviation principle si ha:

$$P(A_n \in [a, a + da]) \asymp e^{-nI(a)}da \quad (1.51)$$

Questa teoria verrà largamente usata in seguito per descrivere l'andamento dei sistemi a grandi intervalli di tempo dopo l'istante iniziale.

Capitolo 2

Entropia e produzione di entropia

In questo capitolo verrà richiamato il concetto di entropia di Shannon [8] e verrà introdotto il concetto di produzione di entropia. Il capitolo si concluderà con la teoria di Schnakenberg per il calcolo della produzione di entropia di un sistema che abbia raggiunto lo stato stazionario.

2.1 Entropia

Data la natura stocastica dei processi descritti da Master Equation è conveniente introdurre la funzione *entropia di Shannon* del sistema:

$$S_{sys} = - \sum_{i=1}^N p_i \log p_i \quad (2.1)$$

Si vede immediatamente che questa definizione è consistente con la definizione di entropia che si ottiene dalla meccanica statistica. È evidente che nel caso di una distribuzione tutta concentrata in un certo stato k (certezza) l'entropia è nulla:

$$\begin{aligned} p_i &= \delta_{ik} \\ \Rightarrow S_{sys} &= 0 \end{aligned} \quad (2.2)$$

Per massimizzare l'entropia con il vincolo della conservazione della probabilità totale è necessario trovare un massimo vincolato:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial p_k} S_{sys} &= \beta \frac{\partial}{\partial p_k} \sum_{i=1}^N p_i \\ -\log \bar{p}_k - 1 &= \beta \\ \text{ottenendo} \\ \bar{p}_k &= e^{\beta-1}\end{aligned}\tag{2.3}$$

La variazione seconda dell'entropia è data da:

$$\frac{\partial^2}{\partial p_k^2} S_{sys} = -\frac{1}{p_k} < 0\tag{2.4}$$

implicando che la soluzione trovata è effettivamente un massimo. La distribuzione che massimizza l'entropia del sistema è quindi quella uniforme (maggiore incertezza). Grazie al principio di massima entropia di Jaynes [8] si può inoltre identificare la soluzione di equilibrio con quella che massimizza l'entropia.

Calcolando la variazione di entropia del sistema nel tempo si ottiene:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} S_{sys} &= -\frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N p_i \log p_i \\ &= -\sum_{i=1}^N \left(\frac{d}{dt} p_i \right) \log p_i - \sum_{i=1}^N \left(\frac{d}{dt} p_i \right).\end{aligned}\tag{2.5}$$

Il secondo termine, essendo paria a $\frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N p_i$, si annulla. Utilizzando la master equation è possibile scrivere:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} S_{sys} &= -\sum_{i,j=1}^N (w_{ij} p_j - w_{ji} p_i) \log p_i \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (w_{ij} p_j - w_{ji} p_i) \log p_i + -\frac{1}{2} \sum_{j,i=1}^N (w_{ij} p_j - w_{ji} p_i) \log p_j \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (w_{ij} p_j - w_{ji} p_i) \log \left(\frac{p_j}{p_i} \right)\end{aligned}\tag{2.6}$$

È di interesse l'ultimo termine della (2.6), in quanto, dato che all'equilibrio $p_k \propto e^{-\beta V_k}$, $\log \frac{p_j}{p_i} = \beta(V_i - V_j)$ ed è quindi proporzionale alla differenza di potenziale fra i due stati.

2.1.1 Produzione di Entropia

La quantità (2.6) non è definita positiva, in quanto esistono dei valori di p che la rendono negativa. Il secondo principio della termodinamica impone che $dS \geq 0$. Per rimanere in accordo con la termodinamica è necessario introdurre il contributo dell'ambiente.

Si definisce [5] *produzione di entropia (totale)* σ la quantità:

$$\sigma = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (w_{ij}p_j - w_{ji}p_i) \log \frac{w_{ij}p_j}{w_{ji}p_i} \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (w_{ij}p_j - w_{ji}p_i) \log \frac{p_j}{p_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (w_{ij}p_j - w_{ji}p_i) \log \frac{w_{ij}}{w_{ji}} \\ &= \frac{d}{dt} S_{sys} + \sigma_{env} \end{aligned} \quad (2.8)$$

dove

$$\sigma_{env} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (w_{ij}p_j - w_{ji}p_i) \log \frac{w_{ij}}{w_{ji}} \quad (2.9)$$

è definita come il flusso di entropia verso l'ambiente. Questa scelta è assolutamente arbitraria, anche se la scelta di associare la quantità (2.9) al flusso di entropia verso l'ambiente può essere facilmente giustificato nel caso del continuo [4].

Si nota immediatamente che la produzione di entropia σ è una quantità sempre positiva; inoltre può essere scritta come:

$$\sigma = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N J_{ij} A_{ij} \quad (2.10)$$

dove J_{ij} è la corrente di probabilità già definita in precedenza, mentre la quantità A_{ij} è definita:

$$A_{ij} = \log \frac{w_{ij}p_j}{w_{ji}p_i} \quad (2.11)$$

Dalla cinetica chimica questa quantità viene anche detta *forza generalizzata* o *affinità*. Al posto di calcolare la somma (2.10) su tutti i vertici del grafo è possibile calcolarla semplicemente sui rami:

$$\sigma = \sum_e J_e A_e \quad (2.12)$$

dove la somma è stata eseguita su tutti i rami del grafo.

$$J_e = J_{ij}, \quad e : j \rightarrow i \quad (2.13)$$

$$A_e = A_{ij}, \quad e : j \rightarrow i \quad (2.14)$$

2.2 Produzione di entropia allo stato stazionario

Il filo conduttore della teoria di Schnakenberg [2] è l'utilizzo della teoria dei grafi per poter scomporre la produzione di entropia σ nei soli contributi dati dalle correnti e dalle forze generalizzate associate ai cicli fondamentali generati da un maximal tree.

2.2.1 Correnti e affinità associate ai cicli fondamentali

Si consideri la soluzione stazionaria p^* di una master equation associata ad un sistema. Dalla (1.32) si ha:

$$\sum_{j=1}^N J_{ij}^* = 0 \quad (2.15)$$

dove la somma è effettuata su tutti i vertici del grafo.

Utilizzando la matrice (1.2) questa relazione può essere scritta come:

$$\sum_{e=1}^E \mathcal{D}(i, x_e) J_e^* = 0 \quad e : j \rightarrow i \quad (2.16)$$

dove la somma è effettuata su tutti i rami del grafo.

Si consideri ora un set fondamentale di corde $\{s_1, s_2, \dots, s_\nu\}$ ed un set fondamentale di cicli $\{\vec{C}_1, \vec{C}_2, \dots, \vec{C}_\nu\}$ associati ad un maximal tree $\mathcal{T}^{(\mu)}(\mathcal{G})$ del grafo.

Facendo uso della quantità (1.6) si definisce *corrente attraverso un ciclo fondamentale* \vec{C}_α la quantità $F(\vec{C}_\alpha)$:

$$F(\vec{C}_\alpha) = \mathcal{S}_\alpha(\vec{C}_\alpha) J_\alpha^* \quad (2.17)$$

dove J_α^* è la corrente allo stato stazionario sulla corda s_α del ciclo \vec{C}_α .

Applicando ripetutamente la (2.16) si ottiene:

$$J_e^* = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \mathcal{S}_e(\vec{C}_\alpha) F(\vec{C}_\alpha) \quad (2.18)$$

dove la somma è stata calcolata su tutti i cicli fondamentali.

È quindi possibile esprimere la corrente stazionaria J_e^* su un ramo come composizione di correnti sui vari cicli fondamentali \vec{C}_α .

Si definisce ora $A(\vec{C})$ come affinità associata ad un qualche ciclo \vec{C} del grafo:

$$A(\vec{C}) = \sum_{e=1}^E S_e(\vec{C}) \log \frac{w_{ij}}{w_{ji}} \quad (2.19)$$

considerando il fatto che i cicli sono chiusi è evidente che:

$$A(\vec{C}) = \sum_{e=1}^E S_e(\vec{C}) A_e \quad (2.20)$$

dove

$$A_e = \log \frac{w_{ij} p_j}{w_{ji} p_i} \quad (2.21)$$

attraverso le regole di decomposizione (1.11) dei grafi è possibile riscrivere la (2.20) come:

$$\begin{aligned} A(\vec{C}) &= \sum_{e=1}^E S_e(\vec{C}) A_e \\ &= \sum_{e=1}^E S_e \left(\sum_{\alpha=1}^{\nu} (\vec{C}, \vec{C}_\alpha) \vec{C}_\alpha \right) A_e \\ &= \sum_{\alpha=1}^{\nu} (\vec{C}, \vec{C}_\alpha) \left(\sum_{e=1}^E S_e(\vec{C}_\alpha) A_e \right) \\ &= \sum_{\alpha=1}^{\nu} (\vec{C}, \vec{C}_\alpha) A(\vec{C}_\alpha) \end{aligned} \quad (2.22)$$

dove si è fatto uso della linearità della S_e e avendo definito $A(\vec{C}_\alpha) = \sum S_e(\vec{C}_\alpha) A_e$ come l'affinità agente su un ciclo fondamentale.

La quantità (2.19), essendo indipendente dalle distribuzione p , è indipendente dallo stato del sistema. Per questo motivo è possibile associare questa quantità alle forze macroscopiche esterne che impediscono al sistema di rilassare all'equilibrio [2].

Facendo uso della (2.18) e della (2.22) è possibile scrivere la produzione di entropia σ^* allo stato stazionario come:

$$\begin{aligned}
\sigma^* &= \sum_{e=1}^E J_e^* A_e^* \\
&= \sum_{e=1}^E \left(\sum_{\alpha=1}^{\nu} F(\vec{C}_\alpha) \mathcal{S}_e(\vec{C}_\alpha) \right) A_e^* \\
&= \sum_{\alpha=1}^{\nu} F(\vec{C}_\alpha) \left(\sum_{e=1}^E \mathcal{S}_e(\vec{C}_\alpha) A_e^* \right) \\
&= \sum_{\alpha=1}^{\nu} F(\vec{C}_\alpha) A(\vec{C}_\alpha) \tag{2.23}
\end{aligned}$$

Da quest'ultima relazione si può evincere che è possibile esprimere la produzione di entropia allo stato stazionario solo attraverso le correnti e le affinità associate ai cicli fondamentali.

Capitolo 3

Principio di minima produzione di entropia

Nel tentativo di formulare una legge generale che regola i sistemi fuori dall'equilibrio una legge che emerge è il *Principio di Minima Produzione di Entropia* (in seguito MinEP), ovvero la tendenza dei sistemi a raggiungere lo stato che implica la minima produzione di entropia σ . Il MinEP è stato per la prima volta enunciato per i sistemi fisici da I. Prigogine [6] come principio fisico. Storicamente sono state presentate numerose dimostrazioni del MinEP, valide solo però per sistemi che si trovano vicini allo stato di equilibrio; dopo aver presentato due approcci classici [5, 7] per la dimostrazione del MinEP, verrà presentata l'analisi di una particolare classe di sistemi per il quali si è riusciti, durante il lavoro di questa tesi, ad enunciare il MinEP vicino allo stato stazionario, ma in regime arbitrariamente lontano dall'equilibrio.

I sistemi in questione sono rappresentabili da grafi monociclici in cui le transition rates dipendono unicamente dal verso di percorrenza.

In conclusione verrà presentato un esempio di sistema fisico che sia rappresentabile con questa particolare classe di grafi [2].

3.1 Produzione di entropia in sistemi vicini all'equilibrio - I

Il primo approccio [5] per dimostrare il MinEP vicino all'equilibrio è di tipo perturbativo: viene studiato il funzionale produzione di entropia, e utilizzando il metodo della funzione di Lyapunov, si dimostra che il sistema tende allo stato che minimizza la produzione di entropia, utilizzando essa stessa come funzione di Lyapunov.

La dimostrazione è rimandata nell'appendice A.

3.2 Produzione di entropia in sistemi vicini all'equilibrio - II

Nel secondo approccio [7] viene utilizzata la Large Deviation Theory per dimostrare il MinEP vicino all'equilibrio, in particolare si riesce a stabilire un collegamento al primo ordine perturbativo fra la rate function e la produzione di entropia.

Si consideri un sistema governato da una master equation. Si consideri un processo di Markov associato alla master equation. Si definisce *distribuzione empirica* dello stato k la quantità:

$$p_k(t) = \frac{1}{t} \int_0^t dt' \delta(k - x(t')) \quad (3.1)$$

Dove $x(t)$ rappresenta l'evoluzione del processo al tempo t . La distribuzione empirica rappresenta quindi la frazione di tempo nella quale il sistema è nello stato k . La probabilità che la distribuzione empirica sia pari ad una certa distribuzione soddisfa il large deviation principle per grandi t :

$$P(p_k(t)) \asymp e^{-tI(p)} \quad (3.2)$$

In particolare è stato dimostrato da Donsker e Varadhan [7] che la transition rates è data dalla seguente formula:

$$I(p) = - \sup_{g>0} \left\langle \frac{Wg}{g} \right\rangle_p \quad (3.3)$$

dove:

$$(Wg)_x = \sum_y (w_{xy}g_y - w_{yx}g_x) \quad (3.4)$$

e $\langle \cdot \rangle_p$ corrisponde alla media rispetto alla distribuzione p .

Teorema. *Sia p^0 la distribuzione di equilibrio del sistema, e sia p_ϵ una piccola perturbazione lineare dallo stato di equilibrio. Allora la rate function è data da:*

$$I(p_\epsilon) = \frac{1}{4} (\sigma^\epsilon - \sigma^0) + O(\epsilon^2) \quad (3.5)$$

Dove σ^ϵ rappresenta la produzione di entropia nello stato p_ϵ , mentre σ^0 rappresenta la produzione di entropia all'equilibrio.

Questo teorema è sufficiente ad enunciare un principio di minima produzione di entropia; dato che la produzione di entropia all'equilibrio è nulla la probabilità che il sistema sia nello stato descritto dalla distribuzione $p(t)$ è data da:

$$P(p(t)) \asymp e^{-tI(p)} = e^{-\frac{t}{4}\sigma(p)} \quad (3.6)$$

se p è dato da una piccola perturbazione dallo stato di equilibrio. A grandi tempi l'unica distribuzione che non si annulla è quella che minimizza la produzione di entropia, in accordo con quanto enunciato dal MinEP.

3.3 Produzione di entropia lontano dall'equilibrio

In analogia con il caso vicino all'equilibrio si è cercato di dimostrare il MinEP attraverso una relazione tra la produzione di entropia e la rate function (3.3). Data la complessità del problema si è studiato un sistema particolare rappresentabile da un grafo circolare \mathcal{G} di N vertici $\{1, 2, \dots, N\}$ con transition rates λ dal vertice con l'indice più basso a quello con l'indice più alto e 1 nel verso opposto:

$$\begin{aligned} w_{k+1,k} &= \lambda & k \rightarrow k+1 \\ w_{k,k+1} &= 1 & k \leftarrow k+1 \end{aligned}$$

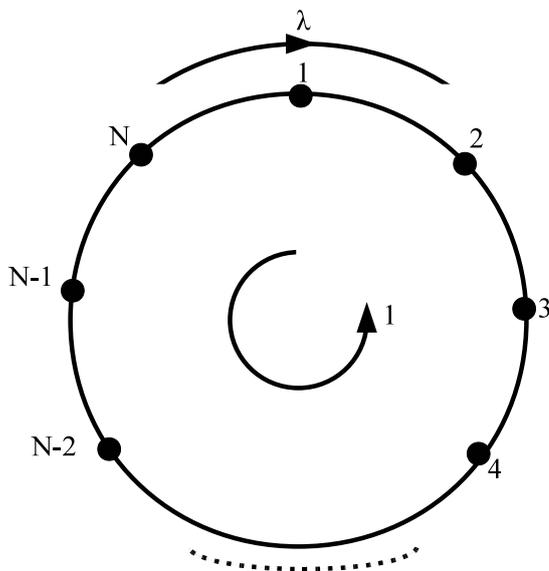


Figura 3.1: Grafo uniciclo \mathcal{G}

La densità di probabilità sul grafo è indicata con $p = \{p_1, p_2, \dots, p_N\}$. Dato che il grafo è circolare è conveniente indicare $p_0 = p_N$ e $p_{N+1} = p_1$. Si consideri ora la distribuzione dello stato stazionario $p^* = \{p_1^*, p_2^*, \dots, p_N^*\}$. La soluzione stazionaria della master equation può essere ottenuta attraverso il teorema di Kirchhoff, attraverso la soluzione diretta dell'equazione, oppure attraverso un ragionamento di tipo simmetrico: allo stato stazionario il sistema dovrà essere simmetrico per qualunque scambio di vertici; questa

simmetria impone che tutti i vertici abbiano la stessa distribuzione, e per la normalizzazione si ottiene:

$$p_i^* = \frac{1}{N} \quad (3.7)$$

Per trovare la rate function vicino allo stazionario è stata perturbata la soluzione stazionaria. Utilizzando delle perturbazioni del tipo:

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{1}{N} + a_1\epsilon + a_2\epsilon^2 \\ p_{i \neq 1} &= \frac{1}{N} \end{aligned} \quad (3.8)$$

la nuova costante di normalizzazione è data da:

$$\mathcal{N} = 1 + a_1\epsilon + a_2\epsilon^2$$

Questa perturbazione rappresenta una piccola variazione ad un singolo stato. Le effettive distribuzioni che saranno trattate sono quindi date da:

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{\frac{1}{N} + a_1\epsilon + a_2\epsilon^2}{1 + a_1\epsilon + a_2\epsilon^2} = \frac{1}{N} + \frac{N-1}{N}a_1\epsilon + \frac{N-1}{N}(a_2 - a_1^2)\epsilon^2 + O(\epsilon^3) \\ p_{i \neq 1} &= \frac{\frac{1}{N}}{1 + a_1\epsilon + a_2\epsilon^2} = \frac{1}{N} - \frac{a_1}{N}\epsilon - \frac{a_2 - a_1^2}{N}\epsilon^2 + O(\epsilon^3) \end{aligned} \quad (3.9)$$

D'ora in avanti verranno tralasciati i termini di ordine ϵ^3 e superiori, salvo se indicato diversamente.

Seguendo il procedimento esposto nell'appendice B si ottiene:

$$I(p) = \frac{(N-1)\lambda^2 + 2\lambda + (N-1)}{2(\lambda+1)} a_1^2 \epsilon^2 \quad (3.10)$$

Da questa relazione si evince che la rate function è una quantità sempre positiva e che si annulla solo quando $p = p^* \iff a_1\epsilon = 0$. Si può poi notare che la rate function è una funzione pari nelle perturbazioni: una perturbazione additiva agisce in maniera uguale ad una sottrattiva nel tempo di rilassamento.

3.4 Produzione di entropia

La produzione di entropia σ sul grafo in questione è data da:

$$\sigma = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N J_{ij} A_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (w_{ij} p_j - w_{ji} p_i) \log \frac{w_{ij} p_j}{w_{ji} p_i} \quad (3.11)$$

Sviluppando perturbativamente si ottiene:

$$\sigma = (\lambda - 1) \log \lambda + (\lambda + 1) \frac{N}{2} \sum_{i=1}^N (p_i^{(1)} - p_{i-1}^{(1)})^2 \epsilon^2 \quad (3.12)$$

Per come è stata definita la perturbazione (3.8) si ha:

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma} = \sigma - \sigma^* &= \frac{N}{2} (\lambda + 1) \left[\left(\frac{N-1}{N} + \frac{1}{N} \right)^2 a_1^2 + \left(-\frac{1}{N} - \frac{N-1}{N} \right)^2 a_1^2 \right] \epsilon^2 \\ &= \frac{(2N-1)^2 (\lambda + 1)}{N} a_1^2 \epsilon^2 \end{aligned} \quad (3.13)$$

Si può notare che la differenza $\tilde{\sigma}$ tra la produzione di entropia di un sistema e la produzione di entropia dello stesso sistema in regime stazionario è una quantità certamente positiva e che tende a zero quando il sistema tende allo stato stazionario ($a_1 \rightarrow 0$).

3.4.1 Connessioni tra rate function e produzione di entropia

Le relazioni (3.13) e (3.10) mostrano che, a meno di un fattore di ordine ϵ^2 la rate function e la produzione di entropia sono uguali. Questa relazione è già stata trovata, in forma più generale e indipendente dalla topologia del grafo, da C. Maes e K. Netočný [7], solamente però nel caso di regime di bilancio dettagliato (equilibrio), mentre le (3.10) e (3.13) sono valide in un regime stazionario.

Inoltre è possibile definire una funzione $K_N(\lambda)$ tale che:

$$I(p) = K_N(\lambda) \tilde{\sigma}(p) + O(\epsilon^3) \quad (3.14)$$

Si può facilmente dimostrare che:

$$K_N(\lambda) = \frac{N(N-1)\lambda^2 + 2N\lambda + N(N-1)}{2(2N-1)^2(\lambda+1)^2} \quad (3.15)$$

A questo punto è possibile conoscere la function rate a partire dalla produzione di entropia indipendentemente dalla perturbazione (a patto che, ovviamente, $\epsilon \ll 1$).

3.5 Minima produzione di entropia

Per definizione di rate function si ha:

$$\mathbb{P}\{p(t) = p\} \asymp e^{-tI(p)} \quad (3.16)$$

Per la large deviation theory quindi l'unica distribuzione che sopravvive nei lunghi tempi è quella (\bar{p}) che annulla la rate function. Grazie alla relazione (3.14) è possibile quindi notare che la distribuzione a cui tende il sistema a grandi t è quella che minimizza la produzione di entropia.

Attraverso la relazione (3.16) è quindi possibile enunciare il principio di minima produzione di entropia per un caso arbitrariamente lontano dall'equilibrio.

Per completare lo studio della produzione di entropia per i grafi unicyclici, si è voluto dare un'esempio di un sistema fisico rappresentabile da un grafo di questo tipo.

3.6 Esempio fisico di grafo unicyclico

La pompa sodio potassio [2] è uno strumento attraverso il quale le membrane delle cellule viventi scambiano gli ioni Na^+ e K^+ con l'ambiente esterno. Gli ioni in questione vengono selezionati dalla pompa tra gli altri presenti in soluzione e vengono trasmessi attraverso la membrana. È possibile modellizzare questo processo attraverso un sistema nel quale uno ione può entrare nella pompa e può transire in avanti o indietro con delle transition rates definite. Questo sistema può essere rappresentato attraverso un grafo circolare a N stati, di cui i primi $N - 1$ rappresentano uno ione che transisce attraverso la membrana, mentre l'ultimo stato rappresenta la pompa vuota. Attraverso le leggi dell'elettrostatica è possibile calcolare le probabilità di transizione:

$$\begin{aligned} w_{i+1,i} &= k_i e^\phi & i = 1, 2, \dots, N - 1 \\ w_{i,i+1} &= k_i e^{-\phi} & i = 1, 2, \dots, N - 1 \\ w_{1,N} &= c k_N e^\phi \\ w_{N-1,N} &= c' k_{N-1} e^{-\phi} \end{aligned}$$

$$\phi = \frac{zeE\Delta}{2Nk_B T}$$

dove c e c' rappresentano le concentrazioni delle varie specie ioniche dentro e fuori la membrana cellulare, E rappresenta il campo elettrico applicato, e la carica elementare, z la valenza degli ioni, k_B la costante di Boltzmann e T la temperatura.

Questo semplice modello illustra quindi un interessante esempio di un sistema fisico fuori dall'equilibrio rappresentabile da un grafo unicyclico.

Conclusioni

Nella parte iniziale di questo lavoro è stata fatta un'introduzione dei sistemi stocastici discreti su network, presentando anche dei metodi matematici per lo studio di questi sistemi; è stata infatti trattata la teoria dei grafi [1], includendo anche un teorema di decomposizione di grafi complessi in grafi più semplici [2]. È stata inoltre presentata la teoria della master equation [2],[5], prestando particolare attenzione alle soluzioni stazionarie e di equilibrio. La parte iniziale si è conclusa con una rapida introduzione alla Large Deviation Theory [3], uno strumento statistico che è stato ampiamente sfruttato in seguito.

In seguito è stata affrontata la termodinamica di questi sistemi, in particolare, a partire dall'entropia di Shannon, è stata definita la produzione di entropia [2], [5], [4]. Sfruttando la teoria dei grafi [2], è stato possibile enunciare una formula [2] per calcolare la produzione di entropia a regime stazionario.

Nell'ultima parte del lavoro si è introdotto il Principio di Minima Produzione di Entropia (MinEP) [6] per sistemi vicino all'equilibrio, presentando due approcci diversi al problema [5], [7].

Nel tentativo di enunciare il MinEP anche in regimi lontani dall'equilibrio è stato studiato una classe particolare di sistemi, riuscendo a dimostrare il MinEP in regioni arbitrariamente lontane dall'equilibrio.

Questa analisi è stata completata con un esempio fisico di un sistema della classe studiata.

Il risultato ottenuto non è particolarmente incisivo, in quanto valido per una classe di sistemi molto semplici, anche se la speranza per il futuro è quella di poter rappresentare alcuni sistemi più complessi attraverso una decomposizione in sistemi più semplici della classe studiata, in modo da poter enunciare il principio di minima produzione di entropia in regimi lontani dall'equilibrio.

Appendice A

Dimostrazione del MinEP vicino all'equilibrio

Si consideri un sistema descritto da una master equation:

$$\frac{d}{dt}p_i = \sum_j (w_{ij}p_j - w_{ji}p_i) \quad (\text{A.1})$$

La produzione di entropia è data da:

$$\sigma = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} A_{ij} \quad (\text{A.2})$$

La variazione nel tempo è data da:

$$\frac{d}{dt}\sigma = \frac{d_J}{dt}\sigma + \frac{d_A}{dt}\sigma \quad (\text{A.3})$$

dove

$$\frac{d_J}{dt}\sigma = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial J_{ij}}{\partial t} A_{ij} \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{d_A}{dt}\sigma = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \frac{\partial A_{ij}}{\partial t} \quad (\text{A.5})$$

Da queste definizioni si ha che:

$$\begin{aligned}
\frac{d_A}{dt}\sigma &= \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \left(\frac{\dot{p}_j}{p_j} - \frac{\dot{p}_i}{p_i} \right) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \frac{\dot{p}_j}{p_j} - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \frac{\dot{p}_i}{p_i} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \frac{\dot{p}_j}{p_j} - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ji} \frac{\dot{p}_j}{p_j} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - J_{ji}) \frac{\dot{p}_j}{p_j} \\
&= \frac{1}{2} \sum_j \frac{\dot{p}_j}{p_j} \left(\sum_i J_{ij} - \sum_i J_{ji} \right) \tag{A.6}
\end{aligned}$$

Dato che:

$$\dot{p}_j = \sum_i J_{ji} = - \sum_i J_{ij} \tag{A.7}$$

si ha infine

$$\frac{d_A}{dt}\sigma = - \sum_j \frac{\dot{p}_j^2}{p_j} \tag{A.8}$$

Per il calcolo del secondo termine della variazione della produzione di entropia si è considerato una situazione vicino all'equilibrio:

$$p_j = p_j^0 + \delta p_j \tag{A.9}$$

dove p_j^0 rappresenta la distribuzione di equilibrio. In questa condizione è possibile utilizzare la relazione di reciprocità di Onsager [2]:

$$J_{ij}^0 = w_{ij} p_j^0 A_{ij}^0 + O(\delta p_j^2) \tag{A.10}$$

Da questa relazione si ha immediatamente che, vicino all'equilibrio:

$$\frac{d_J}{dt}\sigma = \frac{d_A}{dt}\sigma \tag{A.11}$$

Si ha infine:

$$\frac{d}{dt}\sigma = -2 \sum_j \frac{\dot{p}_j^2}{p_j} \leq 0 \tag{A.12}$$

Considerando ora σ come funzione di Lyapunov per il sistema, il sistema è asintoticamente stabile nel futuro nel punto di minimo della funzione. Risulta quindi evidente che il sistema tenda asintoticamente allo stato che minimizza la produzione di entropia.

Appendice B

Calcolo della rate function per un grafo uniclico

Verrà ora calcolata la rate function del sistema in questione utilizzando la relazione (3.3):

$$I(p) = \sup_{g>0} - \left\langle \frac{Lg}{g} \right\rangle_p \quad (\text{B.1})$$

chiamando f la funzione da massimizzare¹ si ha:

$$f(g) = - \sum_x p_x \frac{\sum_y (w_{xy}g_y - w_{yx}g_x)}{g_x} \quad (\text{B.2})$$

$$= - \sum_{k=1}^N \frac{p_k}{g_k} [(\lambda g_{k-1} - g_k) + (g_{k+1} - \lambda g_k)] \quad (\text{B.3})$$

$$= - \sum_{k=1}^N p_k \left(\lambda \frac{g_{k-1}}{g_k} + \frac{g_{k+1}}{g_k} \right) + 1 + \lambda \quad (\text{B.4})$$

adopenrando la seguente sostituzione:

$$\frac{g_{k+1}}{g_k} = x_k \quad (\text{B.5})$$

$$\Rightarrow \frac{g_k}{g_{k+1}} = \frac{1}{x_k} \quad (\text{B.6})$$

si ottiene:

$$f(x) = - \sum_{k=1}^N p_k \left(\frac{\lambda}{x_{k-1}} + x_k \right) + 1 + \lambda \quad (\text{B.7})$$

¹Dato che f è continua ed esiste un compatto $K \subset \mathbb{R}^N$ che contiene il punto di massimo, il max ed il sup della funzione coincidono (Teorema di Bolzano-Weierstrass)

Dalla nuova sostituzione è triviale che:

$$x_1 x_2 x_3 \dots x_{N-1} x_N = \prod_{k=1}^N x_k = 1 \quad (\text{B.8})$$

Quindi nel massimizzare la funzione si dovrà tenere conto del vincolo (B.8):

$$\frac{\partial f}{\partial x_j}(x) = \beta \frac{\partial}{\partial x_j} \prod_{k=1}^N x_k = 1 \quad (\text{B.9})$$

dove β svolge il ruolo di moltiplicatore di Lagrange²

Si ha quindi:

$$\frac{\lambda p_{j+1}}{x_j^2} - p_j = \beta \prod_{k \neq j} x_k = \frac{\beta}{x_j} \quad (\text{B.10})$$

$$p_j x_j^2 + \beta x_j - \lambda p_{j+1} = 0 \quad (\text{B.11})$$

Dato che sono accettabili solo le x_j positive si ha:

$$x_j = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 + 4\lambda p_j p_{j+1}}}{2p_j} \quad (\text{B.12})$$

La soluzione in caso di stato stazionario ($p_j^* = \frac{1}{N}$) è data da $x_j^* = 1$. Utilizzando quindi l'equazione (B.8) del vincolo si può calcolare β^* :

$$1 = \prod_{k=1}^N x_k^* = \prod_{k=1}^N \left(\frac{-\beta^* + \sqrt{\beta^{*2} + \frac{4\lambda}{N^2}}}{\frac{2}{N}} \right) \quad (\text{B.13})$$

$$= \left(\frac{-\beta^* + \sqrt{\beta^{*2} + \frac{4\lambda}{N^2}}}{\frac{2}{N}} \right)^N = 1 \quad (\text{B.14})$$

Da quest'ultima relazione si ottiene:

$$\beta^* = \frac{\lambda - 1}{N} \quad (\text{B.15})$$

² f è una funzione di classe \mathcal{C}^1 definita su un'aperto Ω di \mathbb{R}^N ; inoltre il vincolo (B.8) induce una 1-varietà di classe \mathcal{C}^∞ . Con queste condizioni è possibile quindi utilizzare il Teorema dei moltiplicatori di Lagrange

Per studiare i sistemi vicini allo stato stazionario è possibile studiare una perturbazione di β (d'ora in poi sono trascurati i termini di ordine ϵ^3):

$$\beta = \frac{\lambda - 1}{N} + \beta_1 \epsilon + \beta_2 \epsilon^2 \quad (\text{B.16})$$

Lo stato perturbato sarà dato da:

$$p_k = \frac{1}{N} + p_k^{(1)} \epsilon + p_k^{(2)} \epsilon^2 \quad (\text{B.17})$$

con (ovviamente)

$$\sum_{k=1}^N p_k^{(1)} = \sum_{k=1}^N p_k^{(2)} = 0 \quad (\text{B.18})$$

Inserendo queste relazione nella (B.8) si ha:

$$1 = \prod_{k=1}^N \left(\frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 + 4\lambda p_k p_{k+1}}}{2p_k} \right) \quad (\text{B.19})$$

Definendo:

$$H_k = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 + 4\lambda p_k p_{k+1}}}{2p_k} \quad (\text{B.20})$$

$$= 1 + H_k^{(1)} \epsilon + H_k^{(2)} \epsilon^2 \quad (\text{B.21})$$

con

$$H_k^{(1)} = p_k^{(1)} - \lambda p_{k+1}^{(1)} + \beta_1 \quad (\text{B.22})$$

$$(\text{B.23})$$

Tornando a (B.19) si ha:

$$1 = \prod_{k=1}^N \left(1 + H_k^{(1)} \epsilon + H_k^{(2)} \epsilon^2 \right)^2 \quad (\text{B.24})$$

$$= 1 + \epsilon \sum_{k=1}^N H_k^{(1)} + \epsilon^2 \left(\sum_{j,k=1}^N H_k^{(1)} H_j^{(1)} + \sum_{k=1}^N H_k^{(2)} \right) \quad (\text{B.25})$$

Ottenendo quindi:

$$\sum_{k=1}^N H_k^{(1)} = 0 \quad (\text{B.26})$$

$$\sum_{j,k=1}^N H_k^{(1)} H_j^{(1)} + \sum_{k=1}^N H_k^{(2)} = 0 \quad (\text{B.27})$$

Dalla (B.26) si ottiene:

$$0 = \sum_{k=1}^N \left(p_k^{(1)} - \lambda p_{k+1}^{(1)} + \beta_1 \right) = N\beta_1 \quad (\text{B.28})$$

$$\Rightarrow \beta_1 = 0 \quad (\text{B.29})$$

Con questa relazione è possibile risolvere la seconda equazione di (B.24) per ottenere β_2 e così calcolare esplicitamente la rate function.

B.1 Induzione

Si è preferito ora calcolare la rate function per un numero piccolo di vertici e poi, attraverso un ragionamento di tipo induttivo è stata ipotizzata la formula più generica.

$$I(p) = \begin{cases} \frac{2\lambda^2+2\lambda+2}{2(\lambda+1)} a_1^2 \epsilon^2 & N = 3 \\ \frac{3\lambda^2+2\lambda+3}{2(\lambda+1)} a_1^2 \epsilon^2 & N = 4 \\ \frac{4\lambda^2+2\lambda+4}{2(\lambda+1)} a_1^2 \epsilon^2 & N = 5 \\ \frac{5\lambda^2+2\lambda+5}{2(\lambda+1)} a_1^2 \epsilon^2 & N = 6 \end{cases} \quad (\text{B.30})$$

Da questo andamento si può dedurre:

$$I(p) = \frac{(N-1)\lambda^2 + 2\lambda + (N-1)}{2(\lambda+1)} a_1^2 \epsilon^2 \quad (\text{B.31})$$

Si nota quindi che le perturbazioni non danno contributo lineare alla rate function in questo caso specifico.

Elenco delle figure

1.1	Un grafo \mathcal{G}	3
1.2	Grafo diretto \mathcal{G}	4
1.3	Maximal trees $\mathcal{T}^{(\mu)}(\mathcal{G})$	5
1.4	Maximal trees $\mathcal{T}_{v_1}^{(\mu)}(\mathcal{G})$	6
1.5	Corde generate da un maximal tree	7
1.6	Circuiti fondamentali di un maximal tree	7
1.7	Circuito C	8
1.8	Grafo quadriciclico \mathcal{G} e maximal tree $\mathcal{T}(\mathcal{G})$ associato	10
1.9	Corde e cicli fondamentali di \mathcal{G}	10
1.10	Sottografo \mathcal{P}	10
1.11	Sottografo scomposto in cicli fondamentali	11
1.12	Grafo triangolare \mathcal{G}	17
1.13	Maximal trees $\mathcal{T}^{(\mu)}(\mathcal{G})$	17
1.14	Distribuzione (non normalizzata) della somma di n variabili identicamente distribuite a media nulla e rate function associata	19
3.1	Grafo uniclico \mathcal{G}	30

Bibliografia

- [1] R. G. Busacker, T. L. Saaty, *Finite Graphs and Networks, an introduction with applications* (McGraw-Hill Book Company, New York ,1965)
- [2] J. Schnakenberg, *Network Theory of Microscopic and Macroscopic Behaviour of Master Equation Systems*, Rev. Mod. Phys. **48**, 571 (1976).
- [3] H. Touchette, *The large deviation approach to statistical mechanics*, Physics Reports **478**,1 (2009)
- [4] U. Seifert, *Entropy Production along a Stochastic Trajectory and an Integral Fluctuation Theorem*, Phys. Rev. Lett. **95**, 040602 (2005).
- [5] L. Jiu-Li, C. Van den Broeck and G. Nicolis, *Stability Criteria and Fluctuations around Nonequilibrium States*, Z. Phys. B - Condensed Matter **56**, 165 (1984).
- [6] I. Prigogine, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes* (John Wiley and Sons, New York, 1955), Par. VI.2.
- [7] C. Maes and K. Netočný, *Minimum Entropy Production Principle from a Dynamical Fluctuation Law*, J. Math. Phys. **48**, 053306 (2007).
- [8] E. T. Jaynes, *Information Theory and Statistical Mechanics I*, Phys. Rev. **106**, 620 (1957).

Ringraziamenti

I miei primi ringraziamenti vorrei dedicarli al Dott. Matteo Polettini, che con la sua pazienza mi ha aiutato a completare questo lavoro, il quale mi ha dato grande soddisfazione personale.

Mi piacerebbe poi ringraziare tutti coloro, docenti e non, che nella mia formazione mi hanno aiutato a scegliere la strada della fisica, scelta che si è rivelata poi essere la migliore per me.