

Tempo medio di prima uscita

A. V.

Un problema interessante (e importante per molte applicazioni) nei processi stocastici è quello del primo passaggio, o prima uscita: data una condizione iniziale $x(0) = x_*$ in un dominio Ω , ci si domanda il tempo τ al quale $x(t)$ esce per la prima volta da Ω . Ovviamente τ è una variabile stocastica, come prima domanda possiamo chiederci $\langle \tau \rangle$, che sarà una funzione di Ω e x_* .

Nei problemi unidimensionale Ω è un segmento $[x_1, x_2]$; il tempo medio può essere ottenuto da un'equazione differenziale di non facile soluzione (vedi, ad esempio il libro Boffetta-Vulpiani Sez. 6.3.2, oppure Livi-Politi Sez. 1.6.4).

In alternativa al trattamento puramente matematico, si può affrontare il problema del tempo di prima uscita con un approccio fisico introdotto da Kramers. Consideriamo un'equazione di Langevin unidimensionale:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{dV}{dx} + \sqrt{2K}\eta, \quad (1)$$

ove η è il solito rumore bianco, cioè un processo gaussiano con $\langle \eta(t) \rangle = 0$ e $\langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \delta(t-t')$, e il potenziale $V(x)$ ha due minimi, vedi Figura 1.

Ovviamente vale l'equazioni di Fokker-Planck

$$\partial_t p(x, t) + \partial_x \left(-V'(x)p(x, t) \right) - K\partial_{xx}^2 p(x, t) = 0, \quad (2)$$

introducendo la densità di corrente di probabilità $j = -V'p - K\partial_x p$, la (2) prende la forma di un'equazione di conservazione:

$$\partial_t p(x, t) + \partial_x j(x, t) = 0. \quad (3)$$

Una verifica diretta mostra che vale la relazione

$$j = -Ke^{-\frac{V}{K}}\partial_x \left(e^{\frac{V}{K}} p \right). \quad (4)$$

Vogliamo studiare il problema di prima uscita dalla buca a sinistra.

Al tempo $t = 0$ il sistema parte da x_m quindi $p(x, 0) = \delta(x - x_m)$, assumiamo che $\Delta V/K \gg 1$, ove $\Delta V = V(x_M) - V(x_m)$; in un tempo $O(\sqrt{1/V''(x_m)})$ la $p(x, t)$ si "aggiusta" nella buca di sinistra in una situazione di quasi equilibrio, mentre nella buca a destra la $p(x, t)$ è praticamente nulla. In questa fase di quasi equilibrio, per $x < x_M$ si ha $\partial_t p \simeq 0$, quindi dalla (3) si ha che la j nella buca a sinistra è approssimativamente costante al variare di x .

Integrando la (4) da x_m a x_M^+ (un valore un po' più grande di x_M) si ha

$$K \left(e^{\frac{V(x_m)}{K}} p(x_m, t) - e^{\frac{V(x_M^+)}{K}} p(x_M^+, t) \right) = j \int_{x_m}^{x_M^+} e^{\frac{V(x)}{K}} dx,$$

poiché $p(x_M^+, t)$ è trascurabile abbiamo

$$j \simeq K \frac{p(x_m, t) e^{\frac{V(x_m)}{K}}}{\int_{x_m}^{x_M^+} e^{\frac{V(x)}{K}} dx}. \quad (5)$$

Nella buca a sinistra, per x intorno a x_m si ha

$$p(x, t) \simeq p(x_m, t) e^{-\frac{V(x) - V(x_m)}{K}},$$

la probabilità P di trovare il sistema nella buca a sinistra è

$$P = \int_{-\infty}^{x_M} p(x, t) dx \simeq p(x_m, t) e^{\frac{V(x_m)}{K}} \int_{-\infty}^{x_M} e^{-\frac{V(x)}{K}} dx. \quad (6)$$

Il rate di transizione R tra la buca a sinistra e quella a destra è legata a P e j dall'ovvia relazione $j = PR$, usando la (5) e la (6) si ha

$$\frac{1}{R} = \frac{P}{j} \simeq \frac{1}{K} \int_{-\infty}^{x_M} e^{-\frac{V(x)}{K}} dx \int_{x_m}^{x_M^+} e^{\frac{V(x)}{K}} dx. \quad (7)$$

I due integrali nell'equazione precedente, nel limite $\Delta V/K \gg 1$, si possono calcolare facilmente con il metodo di Laplace:

$$\int_{-\infty}^{x_M} e^{-\frac{V(x)}{K}} dx \simeq e^{-\frac{V(x_m)}{K}} \sqrt{\frac{2\pi K}{V''(x_m)}}, \quad \int_{x_m}^{x_M^+} e^{\frac{V(x)}{K}} dx \simeq e^{\frac{V(x_M)}{K}} \sqrt{\frac{2\pi K}{|V''(x_M)|}}. \quad (8)$$

Dalla (7) e la (8) si ottiene il famoso risultato di Kramers:

$$R \simeq \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{\Delta V}{K}} \sqrt{V''(x_m) |V''(x_M)|}, \quad (9)$$

poiché il tempo medio di uscita $\langle \tau \rangle$ è $1/R$ si ha

$$\langle \tau \rangle \simeq 2\pi \frac{e^{\frac{\Delta V}{K}}}{\sqrt{V''(x_m) |V''(x_M)|}}. \quad (10)$$

Concludiamo con due osservazioni:

a) la (10) coincide con la soluzione che si ottiene nel formalismo matematico generale, nel limite $\Delta V/K \gg 1$, risolvendo il problema nell'approssimazione WKB;

b) identificando i due minimi del potenziale a sinistra e a destra con la configurazione iniziale e finale di una reazione chimica e $K = k_B T$, ove k_B è la costante di Boltzmann e T la temperatura assoluta, la (9) non è altro che la formula di Arrhenius per l'attivazione chimica, inizialmente ottenuta in modo empirico.

Una piccola curiosità: La K del metodo WKB indica Kramers.

L'articolo originale: H.A. Kramers *Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions* Physica **VII**, 284 (1940).

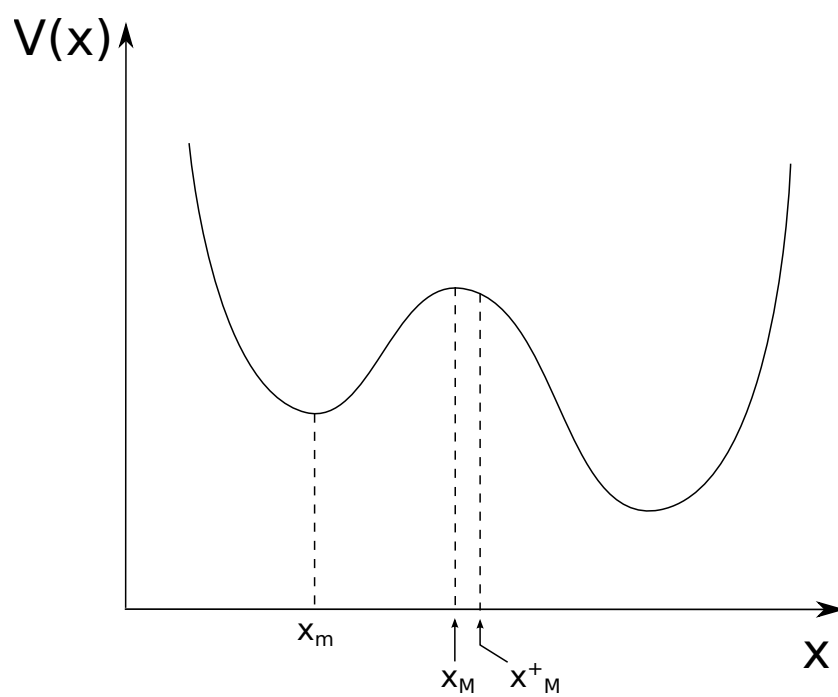


Fig. 1: Tipico potenziale con due buche del problema di Kramers, x_m indica il minimo a sinistra e x_M il massimo.