

21 Metodi analitici per la soluzione di FK

Equazione FP in forma conservativa.	21.1, p. 52
Condizioni al bordo per la FK.	21.2, p. 52
Distribuzione di equilibrio	21.3, p. 53
Bilancio dettagliato	21.4, p. 54
Teorema di Fluttuazione Dissipazione.	21.5, p. 56
FP come problema agli autovalori	21.6, p. 57
Tempo di primo passaggio o MFPT	22.7, p. 66
MFPT in 1D	22.8, p. 66
MFPT per fuga da buca di potenziale	22.9, p. 67
MFPT in più dimensioni	22.10, p. 68
Calcolo numerico del MFPT	22.11, p. 68

21.1 Equazione FP in forma conservativa.

Abbiamo visto nella Sezione 5 la forma differenziale di Chapman-Kolmogorov (equazione 5.1). La parte di tale equazione che conteneva termini di derivate prime e seconde (la parte continua del processo) è nota come:

Equazione di Fokker-Plank.

$$\begin{aligned} \partial_t P(\mathbf{x}, t) = & -\partial_{x_i} A_i(\mathbf{x}, t) P(\mathbf{x}, t) + \\ & + \frac{1}{2} \partial_{x_i} \partial_{x_j} B_{ij}(\mathbf{x}, t) P(\mathbf{x}, t). \end{aligned} \quad (21.1)$$

Il termine B_{ij} rappresenta la diffusione del processo.

Corrente di probabilità e forma conservativa
Definiamo una corrente \mathbf{J} :

$$J_i = \left(A_i - \frac{1}{2} \partial_{x_j} B_{ij} \right) P(\mathbf{x}, t).$$

Quindi l'equazione di FK si scrive come:

$$\partial_t P + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0.$$

Quindi possiamo integrare P su un volume V e sfruttare il teorema di Gauss:

$$\partial_t \int_V P dV = - \int_V \nabla \cdot \mathbf{J} dV = - \int_{\partial V} d\mathbf{s} \cdot \mathbf{J}.$$

Dove ∂V è il bordo del volume V (e l'ultima espressione dopo l'uguale è il flusso di \mathbf{J} sul bordo di V).

La variazione della probabilità in un volume V è legata al flusso della corrente di probabilità.

Quindi la soluzione di questa equazione alle derivate parziali dipende fortemente dall'andamento della corrente lungo la superficie di V .

21.2 Condizioni al bordo per la FK.

Condizioni al bordo riflettenti. Questo è il caso in cui la corrente di probabilità rispetta la seguente:

$$\hat{S} \mathbf{J}(\mathbf{z}, t) = 0.$$

Con \hat{S} versore del bordo di V . Questa condizione implica che la \mathbf{J} è parallela alla superficie.

Condizioni al bordo assorbenti.

$$\text{Se } \mathbf{z} \in \partial S \implies J(\mathbf{z}, t) = 0.$$

Condizioni al bordo discontinue La corrente può essere discontinua sul bordo, in queste condizioni il moto resta possibile, la corrente deve soddisfare l'equazione:

$$\hat{S} (\mathbf{J}(\mathbf{z}^+) - \mathbf{J}(\mathbf{z}^-)) = 0.$$

Condizioni al bordo periodiche. Mettiamoci in una dimensione ad esempio, nel segmento $[a, b]$, allora le condizioni al contorno periodiche implicano che:

$$\begin{aligned} P(a^+) &= P(b^-) \\ \mathbf{J}(a^+) &= \mathbf{J}(b^-). \end{aligned}$$

Condizioni al bordo all'infinito. Tipicamente si lavora con oggetti che possono trovarsi a distanze finite, in tal caso le condizioni all'infinito vengono prese come:

$$\begin{aligned} P(\mathbf{x}, t) &\rightarrow 0 \quad |\mathbf{x}| \rightarrow \infty \\ \mathbf{J}(\mathbf{x}, t) &\rightarrow 0 \quad |\mathbf{x}| \rightarrow \infty. \end{aligned}$$

Se così non fosse allora una delle due quantità dovrebbe divergere.

Diffusione nulla al bordo. Se $B_{ij} = 0$ sul bordo del volume abbiamo una situazione totalmente deterministica. In tal caso tale zona potrebbe essere:

- Un ingresso dei camminatori
- Una uscita dei camminatori

In questo caso possono esistere delle situazioni ancor più esoteriche in cui oltre che ad avere $B_{ij} = 0$ sul bordo si ha anche $A(\mathbf{z}) = 0$. In questo caso speciale i camminatori che raggiungono il bordo si fermano.

Esempio 21.2.1.

$$dx = -\alpha x dt + x d\omega.$$

In questo caso il camminatore che arriva nell'origine si ferma. L'equazione di FK in questo caso può essere scritta riprendendo la formula 18.2:

$$\partial_t P = \left[\partial_x \alpha x + \frac{1}{2} \partial_x^2 x^2 \right] P.$$

21.3 Distribuzione di equilibrio

La distribuzione di equilibrio è data dalla soluzione stazionaria dell'equazione di Fokker-Plank:

$$\partial_t P = 0 \implies \nabla J = 0.$$

Riscriviamo la corrente esplicitando la derivata ∂_{x_j} :

$$J_i = \left[A_i - \frac{1}{2} (\partial_{x_j} B_{ij}) \right] P - \frac{1}{2} B_{ij} \partial_{x_j} P \quad (21.2)$$

Cerchiamo una distribuzione di equilibrio con le seguenti ipotesi:

- J si conserva e all'equilibrio $J = 0$.
- All'infinito la distribuzione di probabilità si annulla.
- B_{ij} invertibile.

Si effettuano alcuni passaggi algebrici nella 21.2 per isolare la P :

$$\begin{aligned} \partial_{x_j} P &\equiv \nabla_j P = 2B_{ij}^{-1} \left[A_i - \frac{1}{2} \partial_{x_k} B_{ik} \right] P \\ \implies \nabla_j (\ln(P)) &= 2B_{ij}^{-1} [A_i - \partial_{x_k} B_{ik}] \equiv Z_j[A, B, \mathbf{x}]. \end{aligned} \quad (21.3)$$

In cui si è definito il vettore \mathbf{Z} le cui componenti sono così definite:

$$Z_j[A, B, \mathbf{x}] \equiv 2B_{ij}^{-1} [A_i - \partial_{x_k} B_{ik}].$$

Si applica il rotore a destra e sinistra ricordando che:

$$\text{rot}(\nabla f) = 0 \quad \forall f \implies 0 = \text{rot}[\nabla(\ln(P))] = \text{rot}(\mathbf{Z})$$

Il rotore nullo di \mathbf{Z} impone delle condizioni sulle derivate di tale quantità:

$$\text{rot}(\mathbf{Z}) = 0 \implies \frac{\partial}{\partial x_i} Z_j = \frac{\partial}{\partial x_j} Z_i \quad (21.4)$$

Se vale questa condizione possiamo allora integrare l'equazione per $\nabla(\ln(P))$ lungo una curva generica:

$$\begin{aligned} \nabla(\ln(P_{st})) &= \mathbf{Z} \\ \implies P_{st}(\mathbf{x}) &= \exp \left(\int^{\mathbf{x}} d\mathbf{s} \mathbf{Z}[A, B, \mathbf{s}] \right). \end{aligned}$$

Soluzione stazionaria: forma potenziale

$$\begin{aligned} P_{st}(\mathbf{x}) &= \exp(-\phi(\mathbf{x})) \quad (21.5) \\ \phi(\mathbf{x}) &\equiv - \int^{\mathbf{x}} d\mathbf{s} \mathbf{Z}. \end{aligned}$$

Il metodo descritto in questa sezione non è generale poiché non è sempre possibile esprimere $\text{rot}(\mathbf{Z}) = 0$.

Esempio 21.3.1 (Processo di Wiener).

$$dx = f(x)dt + B d\omega.$$

I passaggi per arrivare alla soluzione stazionaria sono semplici:

$$\begin{aligned} \partial_t P &= \left(-\partial_x f + \frac{1}{2} B^2 \partial_x^2 \right) P = \partial_x \left[\left(-f + \frac{1}{2} B^2 \partial_x \right) P \right] \\ \implies J &= 0 = -fP + \frac{1}{2} B^2 \partial_x P \implies \partial_x (\ln(P)) = \frac{2f}{B^2}. \end{aligned}$$

$$Z = \frac{2f}{B^2} \implies P_{st} \sim \exp \left(\int^x \frac{2f}{B^2} dx \right).$$

I processi di Wiener hanno una distribuzione di equilibrio.

Il comportamento asintotico della f decreta la bontà della soluzione stazionaria (prendere $f = x$ non va bene).

Esempio 21.3.2 (Processo di OU). Prendiamo la stessa equazione dell'esempio precedente

$$dx = f(x)dt + B d\omega.$$

tuttavia adesso il termine $B d\omega$ anziché essere un processo di Wiener (come si sottointende di solito) lo ipotizziamo di Ornstein-Uhlenback:

$$\begin{cases} B d\omega = B y dt \\ dy = -\frac{1}{\tau} y dt + d\omega \end{cases}$$

Dove il $d\omega$ nel sistema è adesso un processo di Wiener.

Ricordiamo che questo processo è caratterizzato da avere un taglio in frequenza di $\frac{1}{\tau}$.

Per semplificare ancora i conti inseriamo all'interno della SDE un secondo processo di Wiener $d\omega_2$ (si capirà meglio sotto), si ottiene allora il sistema:

$$\begin{cases} dx = (f(x) + B y) dt + d\omega_2 \\ dy = -\frac{1}{\tau} y dt + d\omega_1 \end{cases}.$$

In questo caso è evidente che i termini della FK in due dimensioni ⁶ corrispondono alle quantità:

$$\begin{aligned} A_x &= f + B y & B_{xx} &= 1 \\ A_y &= -\frac{1}{\tau} y & B_{yy} &= 1. \end{aligned}$$

Possiamo scrivere la matrice del rumore B considerando i coefficienti a moltiplicare i due processi di Wiener $d\omega_1, d\omega_2$ nelle equazioni. Visto che i due processi sono indipendenti e compaiono uno per l'equazione di x e l'altro per l'equazione di y si ha:

$$B = \begin{pmatrix} B_{xx} & B_{xy} \\ B_{yx} & B_{yy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

⁶Si tratta di due dimensioni perché abbiamo una coppia di variabili stocastiche: x e y .

In conclusione possiamo scrivere l'equazione di FK:

$$\partial_t P(x, y) = \left[-\partial_x A_x - \partial_y A_y + \frac{1}{2}(\partial_x^2 + \partial_y^2) \right] P(x, y).$$

Possiamo allora calcolare Z_x e Z_y (B è l'identità quindi $B^{-1} = B$):

$$Z_x = 2(f + By) \quad Z_y = -\frac{2y}{\tau}.$$

Per essere una divergenza \mathbf{Z} deve rispettare la condizione del rotore:

$$\text{rot}(\mathbf{Z}) = 0.$$

Tuttavia questa condizione non è soddisfatta:

$$\partial_y Z_x = 2B \neq \partial_x Z_y = 0.$$

Quindi questo processo non soddisfa la condizione di potenziale.

I processi di Ornstein-Uhlenbeck non hanno una distribuzione di equilibrio.

Questo non significa che integrando questa equazione numericamente non si possa ottenere niente, questo tipo di processi presenta una **distribuzione di quasi equilibrio** (approfondiremo più avanti).

Esempio 21.3.3 (OU modificato). Prendiamo lo stesso moto analizzato nell'esempio precedente ed aggiungiamo il termine $Bxdt$ all'equazione per y :

$$\begin{cases} dx = (f(x) + By) dt + d\omega_2 \\ dy = -\frac{1}{\tau} y dt + Bxdt + d\omega_1 \end{cases}.$$

In questo caso abbiamo che:

$$\begin{aligned} A_x &= f + By & B_{xx} &= 1 \\ A_y &= -\frac{1}{\tau} y + Bx & B_{yy} &= 1. \end{aligned}$$

Mentre la matrice B non cambia:

$$B = \begin{pmatrix} B_{xx} & B_{xy} \\ B_{yx} & B_{yy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Ed anche l'equazione di FP resta della stessa forma:

$$\partial_t P(x, y) = \left[-\partial_x A_x - \partial_y A_y + \frac{1}{2}(\partial_x^2 + \partial_y^2) \right] P(x, y).$$

Quello che cambia è la forma di A_y , che contiene il termine Bx in più rispetto a prima. Questo comporta anche dei valori delle componenti di \mathbf{Z} diversi:

$$Z_x = 2(f + By) \quad Z_y = -\frac{2y}{\tau} + 2Bx.$$

Il rotore di \mathbf{Z} è nullo grazie al termine aggiuntivo. Il termine aggiunto è quindi un termine ad-hoc

per rendere il metodo visto sopra applicabile, infatti in questo modo è possibile avere una soluzione potenziale.

$$P_{st} \sim \exp(\phi).$$

con

$$\begin{aligned} \phi &= - \int^x ds \mathbf{Z} = \\ &= - \int^x (f + By) dx + \left(-\frac{y}{\tau} + Bx \right) dy = \\ &= \left(- \int^x f dx \right) - Bxy + \frac{y^2}{2\tau}. \end{aligned}$$

Ricordiamo che gli integrali con pedice \mathbf{x} sono integrali di linea, sul percorso \mathbf{x} ad intervalli $d\mathbf{s}$.

Questa cosa ha anche un senso fisico, infatti le equazioni differenziali per x e y possono essere riscritte come:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= -\partial_x \left(- \int^x f dx - Bxy + \frac{y^2}{2\tau} \right) + \xi_x \\ \frac{dy}{dt} &= -\partial_y \left(- \int^x f dx - Bxy + \frac{y^2}{2\tau} \right) + \xi_y. \end{aligned}$$

Poiché svolgendo le derivate alcuni termini si annullano e tornano le due equazioni sopra ($\xi_i = d\omega_i/dt$). Quindi le due equazioni si presentano in termini di equazioni del moto classiche, nella quale il termine che viene derivato rispetto alla coordinata in ciascuna equazione funge da potenziale.

21.4 Bilancio dettagliato

Il principio del bilancio dettagliato detta la struttura della equazione di FP e permetterà di risolverla in certe condizioni.

Il fatto che la corrente sia nulla e che si possa costruire un potenziale equivale a dire che il sistema presenta il bilancio dettagliato.

Sistema di particelle in moto

Supponiamo di avere un sistema di oggetti caratterizzati da una posizione ed una velocità ad un certo istante (r, v, t) . La probabilità di trovarsi in (r, v, t) e ad un altro istante in (r', v', t') può essere scritta come probabilità congiunta:

$$P(r', v', t + \tau; r, v, t) \quad t' = t + \tau.$$

Per trovare questa quantità possiamo ragionare in termini di propagatore (come abbiamo fatto nelle lezioni precedenti).

$$(r, v, t) \rightarrow (r', v', t + \tau).$$

Metodo "Nolandiano"

Possiamo chiederci quale sia la probabilità del processo inverso.

$$(r', v', t + \tau) \rightarrow (r, v, t').$$

Aniché pensare ad una inversione temporale per risalire ad un istante precedente possiamo decidere di invertire puntualmente la velocità. In questo modo manteniamo l'ordine temporale mentre gli oggetti si muovono all'indietro (vedi Tenet)

$$(r', -v', t) \rightarrow (r, -v, t + \tau).$$

Conseguenza del Bilancio dettagliato

Se il sistema presenta bilancio dettagliato allora vale che:

$$P(r', v', t + \tau; r, v, t) = P(r, -v, t + \tau; r', -v', t).$$

Ovviamente in un caso stazionario avviamo anche l'invarianza per traslazione temporale, quindi possiamo considerare l'istante $t = 0$:

$$P_s(r', v', \tau; r, v, 0) = P_s(r, -v, \tau; r', -v', 0).$$

Ipotizziamo adesso che il processo sia Markoviano. In tal caso la probabilità composta si può esprimere in termini della distribuzione stazionaria $P_s(r, v)$ e del propagatore:

$$\begin{aligned} P(r', v', \tau | r, v, 0) P_s(r, v) &= \\ &= P(r, -v, \tau | r', -v', 0) P_s(r', -v'). \end{aligned}$$

Possiamo manipolare questa espressione valutando quali variabili cambiano segno sotto inversione temporale, in generale è vero che:

- Le variabili di tipo "coordinate" non cambiano segno

$$t \rightarrow -t \implies x \rightarrow x.$$

- Le variabili di tipo velocità cambiano segno

$$t \rightarrow -t \implies v_x \rightarrow -v_x.$$

Prendendo delle coordinate generalizzate x_i abbiamo che per inversione temporale:

$$x_i \xrightarrow{t \rightarrow -t} \epsilon_i x_i \quad \epsilon_i = \pm 1.$$

Quindi ragionando in termini vettoriali:

$$\mathbf{x} = (x, y, z, v_x, v_y, v_z).$$

La notazione usata allude alle coordinate di una singola particella, si può generalizzare una vettore \mathbf{x} a n particelle mettendo tutte le coordinate delle particelle $1, \dots, n$ all'interno del vettore.

Possiamo riscrivere in modo generale i passaggi precedenti⁷:

$$P(\mathbf{x}, t + \tau; \mathbf{x}', t) = P(\epsilon \cdot \mathbf{x}', t + \tau; \epsilon \cdot \mathbf{x}, t).$$

⁷Si è invertita la notazione degli indici primati...

Prendiamo le condizioni "iniziali" per $\tau = 0$:

$$\tau = 0 :$$

$$\implies \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') P_s(\mathbf{x}') = \delta(\epsilon(\mathbf{x}' - \mathbf{x})) P_s(\epsilon \mathbf{x}).$$

Sfruttando il fatto che la δ è pari e che la δ di una quantità vettoriale può essere vista come il prodotto di δ se ne conclude che:

$$\begin{aligned} P_s(\mathbf{x}') &= P_s(\epsilon \cdot \mathbf{x}) \\ &\Downarrow \\ P(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}', 0) P_s(\mathbf{x}') &= P(\epsilon \mathbf{x}', \tau | \epsilon \mathbf{x}, 0) P_s(\mathbf{x}'). \end{aligned}$$

La prima comporta che la variabile v all'interno della P_s dovrà comparire solo con potenze pari poiché v cambia il suo segno quando si applica ϵ .

Conseguenze del bilancio dettagliato applicato ad una Chapman-Kolmogorov

Si può dimostrare che (libro di Van Kampen) il bilancio dettagliato permette di descrivere la struttura generale dei vari termini della equazione di CK (equazione 5.1), le seguenti formule sono pura referenza ma ne faremo uso...

$$\begin{aligned} \omega(\mathbf{x} | \mathbf{x}') P_s(\mathbf{x}') &= \omega(\epsilon \mathbf{x}' | \epsilon \mathbf{x}) P_s(\mathbf{x}) \\ \epsilon_i A_i(\epsilon \mathbf{x}) P_s(\mathbf{x}) &= \left[-A_i(\mathbf{x}) + \frac{\partial}{\partial x_j} B_{ij}(\mathbf{x}) \right] P_s(\mathbf{x}) \\ \epsilon_i \epsilon_j B_{ij}(\epsilon \mathbf{x}) &= B_{ij}(\mathbf{x}). \end{aligned} \tag{21.6}$$

Nota storica sul Bilancio dettagliato

Storicamente si sono introdotte due quantità per capire se il sistema presenta il bilancio dettagliato:

$$\begin{aligned} D_i^{\text{irr}} &= \frac{1}{2} (A_i(x) + \epsilon_i A_i(\epsilon_i x)) \\ D_i^{\text{rev}} &= \frac{1}{2} (A_i(x) - \epsilon_i A_i(\epsilon_i x)). \end{aligned}$$

Infatti se la $D_i^{\text{irr}} \neq 0$ allora il sistema non presenta il bilancio dettagliato.

Esempio 21.4.1.

$$\begin{cases} dx = v dt \\ m dv = -V'(x) dt - \gamma v dt + \sqrt{2\gamma k_B T} d\omega \end{cases}.$$

In cui si ha un termine di attrito alla Stokes:

$$\gamma = 6\pi\eta r.$$

L'equazione di FK che ne emerge è la seguente:

$$\begin{aligned} \partial_t P &= \\ &= -\partial_x v + \frac{1}{m} \partial_v [(V'(x) + \gamma v) P] + \\ &\quad + \frac{\gamma k_B T}{m^2} \partial_v^2 P. \end{aligned}$$

Quindi abbiamo che:

$$A = \begin{pmatrix} v \\ -\frac{\gamma v}{m} - \frac{V'}{m} \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \frac{2\gamma k_B T}{m^2} \end{pmatrix}.$$

Visto che il termine di inversione ϵ ci dà:

$$\epsilon \cdot \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -v \end{pmatrix}.$$

Si ha anche che (si applica ϵ due volte, quindi dove opportuno c'è un doppio cambio di segno):

$$\epsilon A(\epsilon x) = \begin{pmatrix} -v \\ -\frac{\gamma v}{m} + \frac{V'}{m} \end{pmatrix}.$$

Applicando adesso la seconda delle 21.6:

$$\epsilon A(\epsilon x) P_s(x) = -A(x) P_s(x) + \partial_J B_{iJ} P_s(x)$$

\Downarrow

$$\begin{pmatrix} -v \\ -\frac{\gamma v}{m} + \frac{V'}{m} \end{pmatrix} P_s = \begin{pmatrix} -v \\ \frac{\gamma v}{m} + \frac{V'}{m} \end{pmatrix} P_s + \begin{pmatrix} 0 \\ \partial_v \left(\frac{2\gamma k_B T}{m^2} \right) \end{pmatrix} P_s.$$

Notiamo che la derivata J in questo caso indica la derivata sulla seconda componente: la velocità.

La prima riga è una identità, la seconda riga invece è meno ovvia:

$$-\frac{2\gamma v}{m} P_s = \frac{2\gamma k_B T}{m^2} \partial_v P_s.$$

Se risolviamo si ha una forma per la $P_s(x, v)$:

$$P_s(x, v) = \exp \left(-\frac{v^2 m}{2k_B T} \right) f(x).$$

Notiamo come la distribuzione stazionaria $P_s(x, v)$ sia quadratica in v . Questo, a conferma di quanto accennato prima, è dovuto all'invarianza di tale distribuzione quando si applica ϵ .

Per trovare la $f(x)$ basta reinserire la P_s nella equazione di FK, si impone che il processo sia stazionario ($\partial_t P_s = 0$) e si ottiene:

$$v \partial_x f(x) = -\frac{v}{k_B T} V'(x) f(x)$$

\Downarrow

$$f(x) \propto \exp \left(-\frac{V(x)}{k_B T} \right).$$

In conclusione la distribuzione di equilibrio è la seguente:

$$P_s = N \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{mv^2}{2} + V(x) \right) \right).$$

Notiamo come la forma sia esattamente quella che ci si aspetta da un caso fisico:

$$P \sim \exp(-\beta H).$$

Nell'esempio precedente si è legato il termine di dissipazione al termine stocastico (nelle SDE) nella formula:

$$mdv = -V'(x)dt - \gamma v dt + \sqrt{2\gamma k_B T} d\omega.$$

Notiamo infatti che γ compare sia nel termine per dt che in quello per $d\omega$.

Il motivo per il quale lo abbiamo fatto è dovuto ad un importante teorema.

21.5 Teorema di Fluttuazione Dissipazione.

Prendiamo un processo di OU nel quale all'interno della FK (di equazione 21.1) il termine A è lineare ed il termine B è costante

$$A_i(x) = A_{iJ} x_J \quad B_{iJ}(x) = B_{iJ}.$$

Questa linearizzazione valuta le piccole oscillazioni attorno al punto di equilibrio per un processo di OU.

Se un processo ha le seguenti proprietà sotto inversione temporale ⁸:

$$\begin{aligned} \epsilon_i \epsilon_J B_{iJ} &= B_{iJ} \\ (\epsilon_i \epsilon_J A_{iJ} + A_{iJ}) x_J &= B_{iJ} \partial_J \ln P_s \end{aligned} \quad (21.7)$$

Allora è sempre vero che:

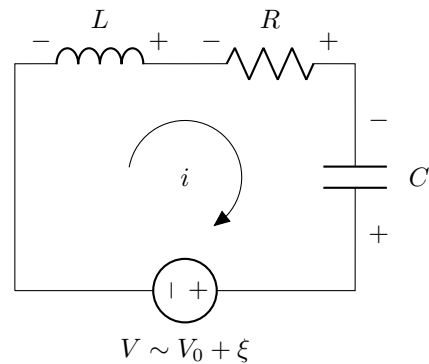
$$P_s = N \exp \left(-\frac{1}{2} x^t D^{-1} x \right).$$

Con D^{-1} simmetrica.

Relazioni di Onsager Se vale il principio del bilancio dettagliato allora esistono delle relazioni che legano la matrice D^{-1} (che contiene l'equivalente della temperatura del sistema) ai vettori A :

$$\begin{aligned} \epsilon A \epsilon &= D A^t D^{-1} \\ \epsilon A \epsilon D &= D A^t \\ \epsilon(AD) &= (AD)^t \epsilon \\ B &= -(AD + D A^t). \end{aligned} \quad (21.8)$$

Esempio 21.5.1 (Circuito RLC). Prendiamo il seguente circuito



Dove la sorgente di potenziale è una soluzione ionica (presenta delle fluttuazioni ξ).

L'equazione che determina la corrente nel circuito è:

$$\frac{di}{dt} = \frac{1}{L} \left(-\frac{Q}{C} - iR + V_\xi \right).$$

Supponendo che anche la carica sul condensatore senta delle fluttuazioni si ha che:

$$\frac{dQ}{dt} = i - \gamma Q + Q_\xi(t).$$

⁸Riscrivo le 21.6 in un'altra forma, esplicitando il fatto che B_{iJ} è costante.

Possiamo scrivere le SDE del processo stocastico come:

$$\begin{cases} di = -\frac{Q}{LC}dt - \frac{R}{L}idt + \frac{V_\xi}{L}dt \\ dQ = idt - \gamma Qdt + Q_\xi dt \end{cases}.$$

La matrice A si esprime come:

$$A = \begin{pmatrix} -\frac{R}{L} & -\frac{1}{LC} \\ 1 & -\gamma \end{pmatrix}.$$

Mi aspetto che la distribuzione stazionaria abbia una forma del tipo:

$$P_s \sim \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right).$$

L'energia del sistema sappiamo che vale:

$$E = \frac{Li^2}{2} + \frac{Q^2}{2C}.$$

Guardando i termini dell'energia $\sim H$ ci aspettiamo una matrice D della seguente forma⁹:

$$D = \begin{pmatrix} \frac{k_B T}{L} & 0 \\ 0 & k_B TC \end{pmatrix}.$$

Mentre per quanto riguarda la matrice di inversione basta considerare l'analogia $(x, v) \rightarrow (Q, i)$:

$$\epsilon = \text{diag}(-1, 1).$$

Possiamo verificare che siano rispettate le relazioni sulle matrici A e D :

$$AD = \begin{pmatrix} \frac{Rk_B T}{L^2} & \frac{k_B T}{L} \\ -\frac{k_B T}{L} & \gamma k_B TC \end{pmatrix}.$$

$$(AD)_{12} = -(DA)_{21}.$$

Inoltre troviamo la matrice B sfruttando l'ultima delle equazioni 21.8:

$$B = -(AD + DA^t) = 2k_B T \begin{pmatrix} R/L^2 & 0 \\ 0 & \gamma C \end{pmatrix}.$$

Troviamo allora che tutto il meccanismo delle equazioni espone sopra funziona in questo esempio.

Quello che cerchiamo adesso è la relazione tra i termini stocastici nelle equazioni (V_ξ e Q_ξ) e la temperatura.

Si nota intanto che i due processi stocastici potrebbero essere legati tra loro, ipotizziamo che le variabili stocastiche che descrivono V_ξ e Q_ξ siano ξ_1 e ξ_2 tali che:

$$\begin{cases} V_\xi/L \sim b_{11}\xi_1 + b_{12}\xi_2 \\ Q_\xi \sim b_{21}\xi_1 + b_{22}\xi_2 \end{cases}.$$

⁹Dobbiamo considerare che l'inversa entrerà nella espressione per P_s

Per avere tutte le formule di equilibrio che abbiamo ottenuto in precedenza la struttura della matrice b deve essere (non ben spiegato perché):

$$b = \begin{pmatrix} \sqrt{2k_B TR/L^2} & 0 \\ 0 & \sqrt{2k_B T\gamma C} \end{pmatrix}.$$

Se ricordiamo bene le equazioni di partenza avevano le proprietà:

$$\begin{cases} di \sim -\frac{R}{L}idt \\ dQ \sim -\gamma Qdt \end{cases}.$$

I due termini a moltiplicare i e Q sono proprio i termini che ritroviamo in b_{11} e b_{22} .

Sunto del teorema Flutt. Diss.

Dato un processo con

- Un termine di dissipazione γ
- Un processo stocastico ξ .

Allora l'intensità del processo stocastico vale $\sim \sqrt{2k_B T\gamma}$ (con normalizzazioni opportune)

21.6 FP come problema agli autovalori

Riprendiamo l'equazione FK e cerchiamo una soluzione non stazionaria.

$$\partial_t P = \left(-\partial_x A + \frac{1}{2}\partial_x^2 B\right)P \quad (21.9)$$

Possiamo vedere il termine nella parentesi di destra come un operatore: \mathcal{L} .

$$\partial_t P = \mathcal{L}P$$

che rappresenta una equazione agli autovalori.

In questa rappresentazione la P si esprime come sovrapposizione lineare di autovalori λ ed autovettori P_λ :

$$P = P_\lambda(x)e^{-\lambda t} \quad (21.10)$$

Le quantità P_λ e λ possono essere ottenute sostituendo nell'equazione 21.9 l'espressione per la P 21.10.

$$-\lambda P_\lambda e^{-\lambda t} = \mathcal{L}P_\lambda e^{-\lambda t} \quad (21.11)$$

Possiamo utilizzare la notazione della meccanica quantistica pensando ai P_λ nella equazione 21.11 come dei "ket".

Dobbiamo notare che l'equazione che agisce sui ket è nota, mentre quella che agisce sui bra no. Questo perché, a differenza del caso quantistico, qui c'è di mezzo la distribuzione stazionaria.

Quindi quando si cerca di applicare l'operatore \mathcal{L} a sinistra si deve tener di conto che va ad agire anche sulla distribuzione stazionaria.

Dobbiamo quindi scrivere la $P(x, t)$ come:

$$P(x, t) = P_s(x)q(x, t).$$

Possiamo reinserire questa nella FK dipendente dal tempo e isolare i termini con P_s tramite integrazione per parti. Ne emerge una equazione per $q(x, t)$, che rappresentano i bra, del tipo:

Backward FK

$$\partial_t q = A \partial_x q + \frac{1}{2} B \partial_{x^2}^2 q.$$

Che differisce dalla equazione per il ket dal solo segno del primo termine dopo l'uguale.

Abbiamo quindi il set di equazioni agli autovalori:

$$\begin{cases} -\partial_x (A P_\lambda) + \frac{1}{2} \partial_{x^2}^2 (B P_\lambda) = -\lambda P_\lambda \\ A \partial_x Q_{\lambda'} + \frac{1}{2} B \partial_{x^2}^2 Q_{\lambda'} = -\lambda' Q_{\lambda'} \end{cases} \quad (21.12)$$

A questo punto si tratta di fare algebra sulle espressioni, possiamo moltiplicare la prima per $Q_{\lambda'}$, integrarla su un certo intervallo (a, b) ed applicare l'integrazione per parti.

Il risultato al quale si arriva è il seguente:

$$\begin{aligned} (\lambda' - \lambda) \int_a^b Q_{\lambda'} P_\lambda dx = \\ = \left\{ Q_{\lambda'} \left[-A P_\lambda + \frac{1}{2} \partial_x (B P_\lambda) \right] - \frac{1}{2} B P_\lambda \partial_x Q_{\lambda'} \right\}_a^b. \end{aligned}$$

Notiamo ancora l'importanza delle condizioni al contorno su (a, b) .

Esempio 21.6.1 (Condizioni al contorno assorbenti). In tal caso il lato destro della equazione si annulla in quanto:

$$Q_{\lambda'}(a) = Q_{\lambda'}(b) = 0.$$

Quindi il sistema è "bi-ortogonale":

$$\int Q_{\lambda'} P_\lambda dx = \delta_{\lambda\lambda'}.$$

Esempio 21.6.2 (Processo di Wiener con condizioni al bordo $(0, 1)$ assorbenti). Per via delle condizioni assorbenti in 0 e 1 abbiamo che:

$$P(0, t) = P(1, t) = 0.$$

La FK che descrive il processo di Wiener è:

$$\partial_t P = \frac{1}{2} \partial_{x^2}^2 P.$$

Possiamo scegliere la base più semplice per lo sviluppo nell'intervallo che rispetti le condizioni al bordo:

$$P_\lambda = \sin(\pi n x).$$

Quindi ogni P si scrive come sovrapposizione:

$$P(x, t) = \sum_{n=1} b_n e^{-\lambda_n t} \sin(\pi n x).$$

Inserendo nell'equazione per P si ottengono gli autovalori:

$$\lambda_n = \frac{n^2 \pi^2}{2}.$$

Per quanto riguarda i coefficienti b_n dobbiamo imporre delle condizioni iniziali:

$$P(x, 0) = \delta(x - x_0).$$

Quindi

$$b_n = b_n(0) = \int_0^1 \delta(x - x_0) \sin(\pi n x) dx = \sin(\pi n x_0).$$

E con questo il problema è risolto, infatti si ha:

$$P(x, t | x_0, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} \sin(\pi n x_0) \sin(\pi n x) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{2} t\right).$$

Esempio 21.6.3 (Processo di Wiener in $(0, 1)$ con condizioni riflettenti). Le condizioni riflettenti al bordo implicano che la corrente J si annulla al bordo, vista l'espressione di J (e ricordando che $A = 0$ per il processo di Wiener) si ha:

$$\frac{\partial P(0, t)}{\partial x} = \frac{\partial P(1, t)}{\partial x} = 0.$$

Quindi una base opportuna per le soluzioni è quella del coseno. Otteniamo quindi gli stessi autovalori del caso precedente:

$$\lambda_n = \frac{n^2 \pi^2}{2}.$$

Ma le autofunzioni sono adesso dei coseni, la soluzione finale è:

$$P(x, t | x_0, 0) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \cos(\pi n x_0) \cos(\pi n x) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{2} t\right).$$