

Contents

05	1
Correlazione e Smorzamento	1
Regimi Temporali del Moto Browniano	1
Problemi di Superamento di Barriera	2
Stima del Tempo di Salto	2

05

Data: 14/03/2025 Bibliografia: End of discussion of OU model Arrhenius law, quick derivation Summary and final comments on noise vs inertia vs force Select: Studiato Status: da rivedere

Correlazione e Smorzamento

Analizziamo l'andamento della funzione di correlazione $C(t)$ in due regimi di smorzamento differenti.

- **Caso Sottosmorzato (Underdamped)**

Nel regime sottosmorzato, il sistema oscilla mentre decade verso l'equilibrio. La funzione di correlazione $C(t)$ mostra un comportamento oscillatorio smorzato. La sua ampiezza diminuisce nel tempo, contenuta entro un inviluppo esponenziale.

- **Caso Sovrasmorzato (Overdamped)**

Nel regime sovrasmorzato, non ci sono oscillazioni. Il sistema ritorna all'equilibrio in modo puramente esponenziale. La funzione di correlazione $C(t)$ decade in modo monotono verso zero.

Regimi Temporali del Moto Browniano

1. Regime Balistico: $t \ll \tau$

Per tempi molto più brevi del tempo di correlazione τ , la particella si muove quasi liberamente, senza risentire significativamente degli urti con le molecole del solvente. Lo spostamento quadratico medio cresce quadraticamente con il tempo.

$$\langle x^2(t) \rangle \approx v_0^2 t^2 \quad (1)$$

2. Regime Diffusivo: $\tau \ll t \ll \frac{\tau}{2\epsilon}$

Per tempi intermedi, maggiori di τ ma minori di un tempo caratteristico legato all'attrito, il moto diventa diffusivo. Lo spostamento quadratico medio cresce linearmente con il tempo.

$$\langle x^2 \rangle = 2 \frac{k_B T}{\xi} t = 2Dt \quad (2)$$

3. Regime di Equilibrio: $t \gg \frac{\tau}{2\epsilon}$

Per tempi molto lunghi, se la particella è confinata in un potenziale, essa raggiunge l'equilibrio termico con l'ambiente. Lo spostamento quadratico medio non cresce più e fluttua attorno a un valore medio costante. Questo regime spiega come la forza di richiamo del potenziale compensa l'effetto dissipativo dovuto all'attrito.

In questo caso, il teorema di equipartizione dell'energia per l'energia potenziale stabilisce:

$$\langle \frac{1}{2} kx^2 \rangle_{eq} = \frac{1}{2} k_B T \quad (3)$$

Da cui si ottiene lo spostamento quadratico medio all'equilibrio:

$$\langle x^2 \rangle_{eq} = \frac{k_B T}{k} \quad (4)$$

Problemi di Superamento di Barriera

Affrontiamo ora lo studio di sistemi caratterizzati da barriere di potenziale.

Si possono distinguere tre tipi di problemi:

1. **Potenziale Confinante:** La particella è intrappolata in una buca di potenziale. L'energia media della particella è legata alla temperatura termica, $\langle x^2 \rangle \sim k_B T$
2. **Potenziale con Deriva (Drift):** Un potenziale inclinato che induce un moto netto in una direzione.
3. **Problema della Barriera:** La particella si trova in una buca di potenziale (minimo locale x'_m) separata da un'altra regione (altro minimo x'_m) da una barriera di potenziale (un massimo locale x_M).

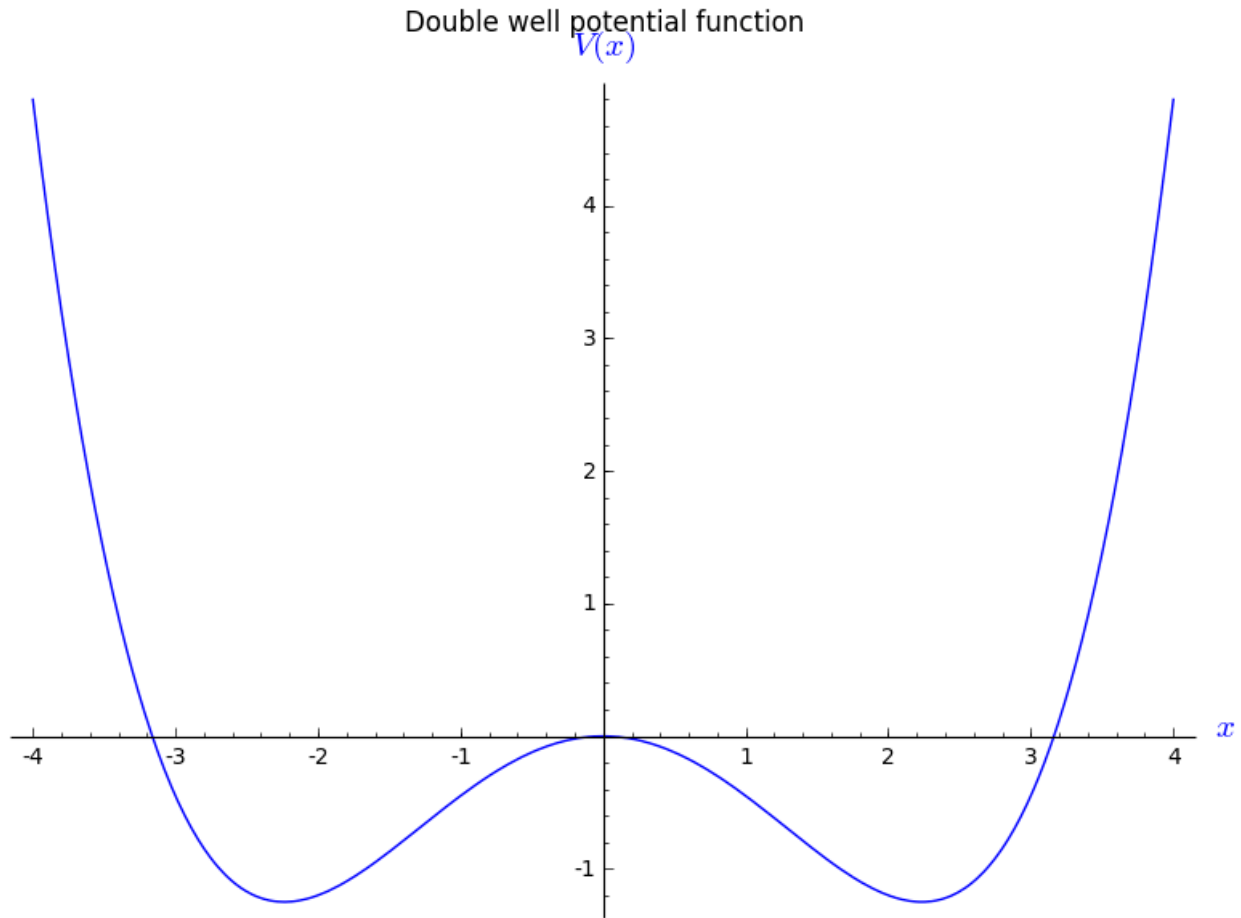


Figure 1: Double-well-potential.png

Stima del Tempo di Salto

Il nostro obiettivo è stimare il tempo τ che una particella impiega per “saltare” la barriera di potenziale. Questo processo è governato dalla **Legge di Arrhenius**.

$$\tau \sim \tau' e^{\beta \Delta U} \quad (5)$$

dove ΔU è l'altezza della barriera di potenziale; τ' è il pre-fattore esponenziale, una scala temporale microscopica intrinseca del sistema, rappresenta la frequenza con cui la particella “tenta” di superare la barriera.

Per risolvere matematicamente un problema di uscita (exit problem), è necessario risolvere l'**equazione di Fokker-Planck**. La condizione iniziale è che la particella si trovi in una posizione specifica x_0 al tempo $t = 0$.

$$P(x, t = 0) = \delta(x - x_0) \quad (6)$$

L'evoluzione della densità di probabilità $P(x, t)$ di trovare la particella in posizione x al tempo t è descritta dall'equazione di Fokker-Planck:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{F}{\zeta} P \right) \quad (7)$$

dove $F = -\frac{\partial U}{\partial x}$ è la forza e ζ è il coefficiente di attrito.

L'equazione può essere riscritta come un'equazione di continuità per la probabilità:

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0 \quad (8)$$

dove J è la corrente di probabilità:

$$J = -D \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{F}{\zeta} P = -D e^{-\beta U} \frac{\partial}{\partial x} [P e^{\beta U}] \quad (9)$$

Si assume un'approssimazione quasi-stazionaria, in cui la forma della distribuzione di probabilità all'interno della buca iniziale non cambia significativamente su scale temporali paragonabili al tempo di fuga.

$$P(x, t) \approx \begin{cases} P_{qs}(x) & \text{per } x < x_M \\ 0 & \text{per } x > x_M \end{cases} \quad (10)$$

Integrando l'espressione per la corrente J (assunta costante nello stato quasi-stazionario) tra il minimo della buca x_m e un punto oltre la barriera x_M :

$$\int_{x_m}^{x_M} \frac{J}{D} e^{\beta U(x)} dx = - \int_{x_m}^{x_M} \frac{\partial}{\partial x} [P(x) e^{\beta U(x)}] dx \quad (11)$$

$$\frac{J}{D} \int_{x_m}^{x_M} e^{\beta U(x)} dx = -[P(x_M) e^{\beta U(x_M)} - P(x_m) e^{\beta U(x_m)}] \quad (12)$$

$$J = D \frac{[P(x_M) e^{\beta U(x_M)} - P(x_m) e^{\beta U(x_m)}]}{\int_{x_m}^{x_M} e^{\beta U(x)} dx} \quad (13)$$

Il rate di attraversamento della barriera, R , è definito come la corrente di particelle che superano la barriera divisa per la popolazione totale nella buca di partenza.

$$R = \frac{J}{\int_{x_m}^{x_M} dx P(x, t)} = D \frac{-[P(x_M)e^{\beta U(x_M)} - P(x_m)e^{\beta U(x_m)}]}{\int_{x_m}^{x_M} e^{\beta U(x)} dx \int_{x_m}^{x_M} dx P(x, t)} \quad (14)$$

Una volta ottenuto R , il tempo tipico di attraversamento della barriera è semplicemente il suo inverso, $\tau = 1/R$.

Facciamo ora delle approssimazioni valide nel regime di **basso rumore (o bassa temperatura)**, dove l'altezza della barriera è molto più grande dell'energia termica: $\beta\Delta U \gg 1$

1. Trascuriamo la probabilità di ritorno dalla seconda buca, quindi assumiamo che la probabilità alla cima della barriera sia quasi nulla: $P(x_M, t) \approx 0$
2. Assumiamo che il rapporto delle probabilità tra due punti qualsiasi all'interno della buca sia lo stesso che si avrebbe all'equilibrio termico. Questo ci permette di scrivere:

$$P(x, t) \approx P(x_m, t) e^{-\beta[U(x) - U(x_m)]} \quad (15)$$

Sostituendo questa espressione e quella di J nella definizione del rate R :

$$R \approx D \frac{1}{\int_{x_m}^{x_M} dx e^{\beta U(x)} \cdot \int_{x_m}^{x_M} dx e^{-\beta U(x)}} \quad (16)$$

Gli integrali possono essere valutati usando l'**approssimazione del punto a sella (metodo di Laplace)**, che approssima il valore dell'integrale considerando il contributo dominante proveniente da un intorno del punto di massimo o minimo dell'esponente.

L'integrale di $e^{\beta U(x)}$ è dominato dal contributo attorno al massimo della barriera x_M :

$$\int e^{\beta U(x)} dx \approx e^{\beta U(x_M)} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta|U''(x_M)|}} \quad (17)$$

L'integrale di $e^{-\beta U(x)}$ è dominato dal contributo attorno al minimo della buca x_m :

$$\int e^{-\beta U(x)} dx \approx e^{-\beta U(x_m)} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta U''(x_m)}} \quad (18)$$

Inserendo queste approssimazioni, si ottiene il **rate di Kramers**:

$$R = \frac{D\sqrt{U''(x_m)|U''(x_M)|}}{2\pi} e^{-\beta(U(x_M) - U(x_m))} \quad (19)$$

Definendo l'altezza della barriera come $\Delta U = U(x_M) - U(x_m)$, il tempo medio di attraversamento $\langle\tau\rangle$ è:

$$\langle\tau\rangle = \frac{1}{R} \sim D^{-1} e^{\beta\Delta U} \quad (20)$$

Questo risultato è noto come **Legge di Arrhenius**. Il superamento della barriera è un evento raro, poiché il moto casuale della particella, determinato dal “rumore” termico, deve fornire energia sufficiente per superare ΔU . Questo richiede di attendere un tempo che è esponenzialmente lungo rispetto all'altezza della barriera.