Sztochasztikus diff.egyenletek – Langevin egyenlet folytatása

Kérdések:

1) Hogyan mozog egy részecske külső erőtérben, ha hőmérsékleti (termális) egyensúlyban van a környezetével?
2) Milyen véletlen erőket (zajt) kell adni determinisztikus egyenleteinkhez, hogy a rendszer egyensúlyhoz relaxáljon?
3) Ekvivalens ez a leírás az Einstein-féle megközelítésből következő Fokker-Planck egyenletekkel történő leírással?

Bevezetés: Emlékezzünk a Brown mozgás Langevin leírására:

$$\boxed{m\ddot{x} = -6\pi\eta a\dot{x} + F_{vél}} \xrightarrow{\text{Mit használtunk?}} \boxed{< x^2 >= 2\underbrace{\frac{k_B T}{6\pi\eta a}}_{}t = 2Dt}$$

$<F_{vél}>=0$ $\quad < xF_{vél}>=0$ $\quad \underbrace{m < \dot{x}^2 >= k_B T}_{}$

A tömeg és a véletlen az ekvipartíción keresztül.

A nagy idejű viselkedés független a tömegtől, inercia csak a relaxációban játszik szerepet.

A továbbiakban (az egyszerűség kedvéért): inerciális effektusok elhagyva, a túlcsillapított (nagy viszkozitás) esetet vizsgáljuk

$$0 = -6\pi\eta a\dot{x} + F_{vél}$$

$\boxed{F_{vél}=?}$

Emlékeztető az 1-2.előadásból:

Brown mozgás – a mozgásegyenlet (d=1 dimenzióban)

$$\boxed{m\ddot{x} = -6\pi\eta a\dot{x} + F_{vél}}$$

Mit tudunk a véletlen erőről? $\boxed{\langle F_{vél}\rangle = 0}$

$x\,\cdot$

$$x\ddot{x} = (\dot{x\dot{x}}) - \dot{x}^2 = \frac{1}{2}\ddot{x^2} - \dot{x}^2$$

$$x\dot{x} = \frac{1}{2}\dot{x^2}$$

Mi az amit szeretnénk levezetni?
Egyenletet $\boxed{\langle x^2\rangle}$-re.

$$\frac{1}{2}m\ddot{x^2} - m\dot{x}^2 = -3\pi\eta a\dot{x^2} + xF_{vél}$$

Átlagolás: T hőmérsékleten egyensúlyban van a rendszer

$$\frac{1}{2}m\langle\ddot{x^2}\rangle - m\langle\dot{x}^2\rangle = -3\pi\eta a\langle\dot{x^2}\rangle + \langle xF_{vél}\rangle$$

Ekvipartíció: $\frac{1}{2}m\langle\dot{x}^2\rangle = \frac{1}{2}k_BT$

$\langle xF_{vél}\rangle = 0$

Átlagos munka

$$\frac{1}{2}m\frac{d^2}{dt^2}\langle x^2\rangle - k_BT = -3\pi\eta a\frac{d}{dt}\langle x^2\rangle$$

$\langle xF_{vél}\rangle > 0$? $T\to\infty$

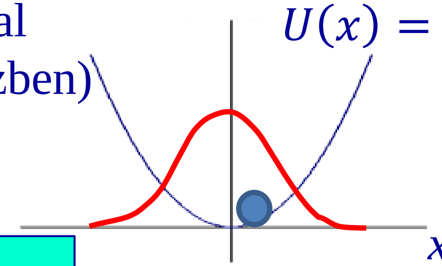
$\langle xF_{vél}\rangle < 0$? $T\to 0$

$$\boxed{\frac{d^2}{dt^2}\langle x^2\rangle + \frac{6\pi\eta a}{m}\frac{d}{dt}\langle x^2\rangle = \frac{2k_BT}{m}}$$

Túlcsillapított oszcillátor

(origóhoz gumiszállal kötött részecske mézben)

$$U(x) = \frac{1}{2}kx^2$$



$$m\ddot{x} = -6\pi\eta a\dot{x} - kx + F_{\text{vél}}$$

$$0 = -6\pi\eta a\dot{x} - kx + F_{\text{vél}}$$

- Hogyan válasszuk $F_{vél}$-t ahhoz, hogy a részecske egyensúlyi állapotba relaxáljon?

Tehát pl. a stacionárius (egyensúlyi) állapotban:

$$\frac{1}{2}m < \dot{x}^2 >= \frac{1}{2}k_B T$$

És általában:

$$P^e(x) = \frac{1}{Z}e^{-kx^2/(2k_B T)} \qquad Z = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\frac{kx^2}{2k_B T}}$$

Ugyanaz a kérdés általános $U(x)$ potenciálban történő mozgásra is:

$$0 = -6\pi\eta a\dot{x} - \frac{dU}{dx} + F_{\text{vél}}$$

$F_{\text{vél}}$=? $\longrightarrow$ $P^e(x) = \frac{1}{Z}e^{-U(x)/k_B T}$

$\downarrow$

Standard alak:

$$\dot{x} = -\mu\frac{dU}{dx} + \eta(t)$$

$$\mu = \frac{1}{6\pi\,\tilde{\eta}\,a} \qquad \eta(\mathrm{t}) = \mu F_{\text{vél}}$$

Zaj lehetséges alakja egyszerű folyamatokban – Brown mozgás

$$\boxed{\dot{x} = \cancel{-\mu \frac{dU}{dx}} + \eta(t)} \longrightarrow \quad x(t) = \int_0^t \eta(t')dt' \qquad x^2(t) = \int_0^t \eta(t')dt' \int_0^t \eta(t'')dt''$$

Mit kell tudnia a megoldásnak?

Lehetséges zaj választás:

$$\langle x(t)\rangle = 0 \qquad \langle x(t)\rangle = \int_0^t \langle \eta(t')\rangle dt' = 0$$

$$\boxed{\langle \eta(t)\rangle = 0}$$

$$\langle x^2(t)\rangle = 2Dt \qquad \langle x^2(t)\rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \eta(t')\eta(t'')\rangle$$

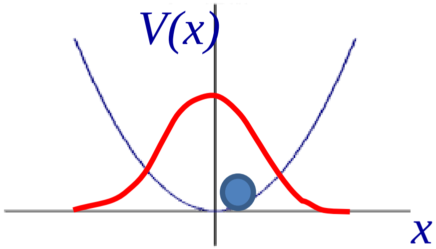
$$\boxed{\langle \eta(t)\eta(t')\rangle = 2D\delta(t-t')}$$

$$\downarrow$$

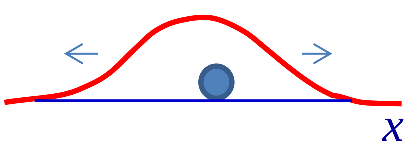
$$\langle x^2(t)\rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' 2D(t'-t'') = 2D\int_0^t dt' = 2Dt$$

Honnan vesszük a *D* diffúziós állandót?

Ugyanolyan zaj választással megnézzük a lineáris oszcillátort: A részecske ugyanaz, a közeg (zaj) ugyanaz → D ugyanaz.

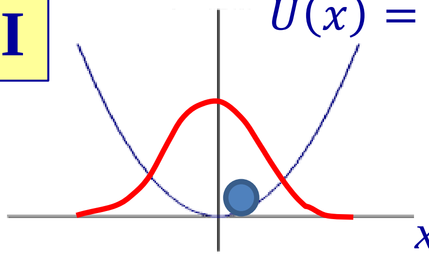


Brown mozgás



Lineáris oszcillátor Brown mozgás zajjal - I

$$U(x) = \frac{1}{2}kx^2$$



$$\dot{x} = -\mu k x + \eta(t)$$

$$\langle \eta(t) \rangle = 0$$

$$\langle \eta(t)\eta(t') \rangle = 2D\delta(t-t')$$

$D = ?$

Megoldás: $$x(t) = x(0)e^{-\mu k t} + \int_0^t e^{-\mu k(t-t')}\eta(t')dt'$$

Mit kell tudnia a megoldásnak? 1) $\langle x(t) \rangle = 0$

$$\underbrace{\langle x(t) \rangle = x(0)e^{-\mu k t}}_{0\ (t \to \infty)} + \int_0^t e^{-\mu k(t-t')}\underbrace{\langle \eta(t') \rangle}_{0} dt' = 0$$

2) Egyensúlyban

$$P^e(x) = e^{-kx^2/(2k_BT)}/Z$$

tehát:

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, x^2 e^{-kx^2/(2k_BT)} \Big/ \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-kx^2/(2k_BT)} = \frac{k_BT}{k}$$

Mit ad ez az egyenlet?

Ez igazából az ekvipartíció: $$\langle U(x) \rangle = \frac{1}{2}k\langle x^2 \rangle = \frac{1}{2}k_BT$$

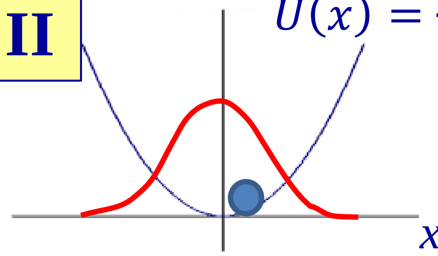
Lineáris oszcillátor Brown mozgás zajjal - II

$$\dot{x} = -\mu k x + \eta(t)$$

$$\langle \eta(t) \rangle = 0$$

$$\langle \eta(t)\eta(t') \rangle = 2D\delta(t - t')$$

$U(x) = \frac{1}{2}kx^2$



$D = ?$

Megoldás: $$x(t) = x(0)e^{-\mu k t} + \int_0^t e^{-\mu k(t-t')}\eta(t')dt'$$

Mit kell tudnia a megoldásnak? 1) $\langle x(t) \rangle = 0$ 2) Egyensúlyban $\langle x^2 \rangle = \frac{k_B T}{k}$

$$x^2(t) = \left[x(0)e^{-\mu k t} + \int_0^t e^{-\mu k(t-t')}\eta(t')dt'\right]^2 = x^2(0)e^{-2\mu k t} + \cdots \text{linear in } \eta \cdots + \eta\eta$$

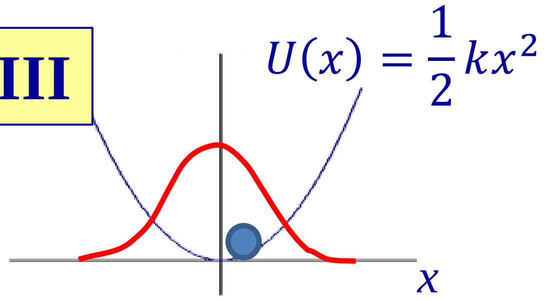
$\langle \eta(t) \rangle = 0$

$$x^2(t) = x^2(0)e^{-2\mu k t} + \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \, e^{-\mu k(t-t') - \mu k(t-t'')} \langle \eta(t')\eta(t'') \rangle \leftarrow$$

$\langle \eta(t)\eta(t') \rangle = 2D\delta(t - t')$

$$\langle x^2(t) \rangle = x^2(0)e^{-2\mu k t} + 2D\int_0^t dt' \, e^{-2\mu k(t-t')} = x^2(0)e^{-2\mu k t} + \frac{D}{\mu k}\left(1 - e^{-2\mu k t}\right)$$

Lineáris oszcillátor Brown mozgás zajjal - III



$\dot{x} = -\mu k x + \eta(t)$

$\langle \eta(t) \rangle = 0$

$\langle \eta(t)\eta(t') \rangle = 2D\delta(t-t')$ $\qquad D = ?$

Megoldás: $$x(t) = x(0)e^{-\mu k t} + \int_0^t e^{-\mu k (t-t')}\eta(t')dt'$$

Mit kell tudnia a megoldásnak? 1) $\langle x(t) \rangle = 0$ 2) Egyensúlyban $\langle x^2 \rangle = \dfrac{k_B T}{k}$

$t \to \infty$

$$\langle x^2(t) \rangle = x^2(0)e^{-2\mu k t} + \frac{D}{\mu k}\left(1 - e^{-2\mu k t}\right)$$

$$\langle x^2(t\to\infty) \rangle = \langle x^2 \rangle^{(e)} \equiv \langle x^2 \rangle = \frac{D}{\mu k} \longrightarrow \frac{D}{\mu k} = \frac{k_B T}{k}$$

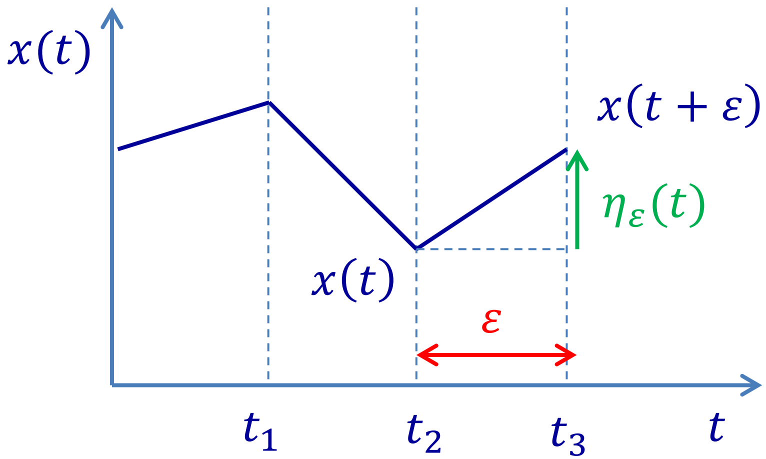
A zaj amplitúdója
konzisztensen meghatározható: $D = \mu k_B T = \dfrac{k_B T}{6\pi\tilde{\eta}a}$

Kérdés: Az így definiált zaj a teljes egyensúlyi eloszlást is jól adja?

Brown mozgás – zaj – diszkretizált idő

Computer: idő diszkrét: hogyan diszkretizáljuk a zajt?

$x(t+\varepsilon) = x(t) + \eta_\varepsilon(t) \qquad \underline{\eta_\varepsilon(t) = ?}$



Folytonos esetben:

$$\boxed{\dot{x} = \eta(t)} \qquad \langle \eta(t) \rangle = 0$$

$$\langle \eta(t)\eta(t') \rangle = 2D\delta(t-t')$$

$$\downarrow$$

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

Diszkretizált idővel $t = n\varepsilon$ is ugyanezt kell kapnunk:

$$\langle x^2(n\varepsilon) \rangle = 2Dn\varepsilon$$

Számoljunk: $x(t) \rightarrow x(n\varepsilon) = x(0) + \eta_\varepsilon(0) + \eta_\varepsilon(\varepsilon) + \cdots + \eta_\varepsilon((n-1)\varepsilon)$

Négyzetes kitérés átlaga: $\underline{\langle [x(n\varepsilon) - x(0)]^2 \rangle} = \langle [\, \eta_\varepsilon(0) + \eta_\varepsilon(\varepsilon) + \cdots + \eta_\varepsilon((n-1)\varepsilon)\,]^2 \rangle =$

$$\langle [\, \eta_\varepsilon(0)\,]^2 \rangle + \langle [\, \eta_\varepsilon(\varepsilon)\,]^2 \rangle + \langle [\, \eta_\varepsilon((n-1)\varepsilon)\,]^2 \rangle = \underline{\langle \eta_\varepsilon{}^2 \rangle n} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\langle \eta_\varepsilon{}^2 \rangle = 2D\varepsilon}$$

A zaj amplitúdója nem lineárisan függ a diszkretizációs időnövekménytől:

$$\boxed{\underline{\underline{|\eta_\varepsilon|}} \sim \sqrt{\langle \eta_\varepsilon{}^2 \rangle} = \sqrt{2D\varepsilon} \sim \underline{\underline{\sqrt{\varepsilon}}}}$$

Egyensúlyi zaj – diszkretizált idő

Általánosabban: $\dot{x} = -\mu \dfrac{dU}{dx} + \eta(t)$

$$\boxed{x(t+\varepsilon) = x(t) - \mu \frac{dU}{dx}\varepsilon + \eta_\varepsilon(t)}$$

Brown mozgásból eddig:

$\langle \eta_\varepsilon(n\varepsilon) \rangle = 0$ ●

$\langle \eta_\varepsilon(n\varepsilon)\eta_\varepsilon(n'\varepsilon) \rangle = 2D\varepsilon\, \delta_{nn'}$ ●●

? ahhoz , hogy $t \to \infty$-re: $P^e(x) = \dfrac{1}{Z} e^{-U(x)/k_B T}$

Gauss zaj, ami elvisz az egyensúlyba:

$$P(\eta_\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D\varepsilon}} e^{-\frac{\eta_\varepsilon^2}{4D\varepsilon}}$$

Ez a zaj tudja a ● és az ●● összefüggéseket.

Szimulációk nem triviálisak:

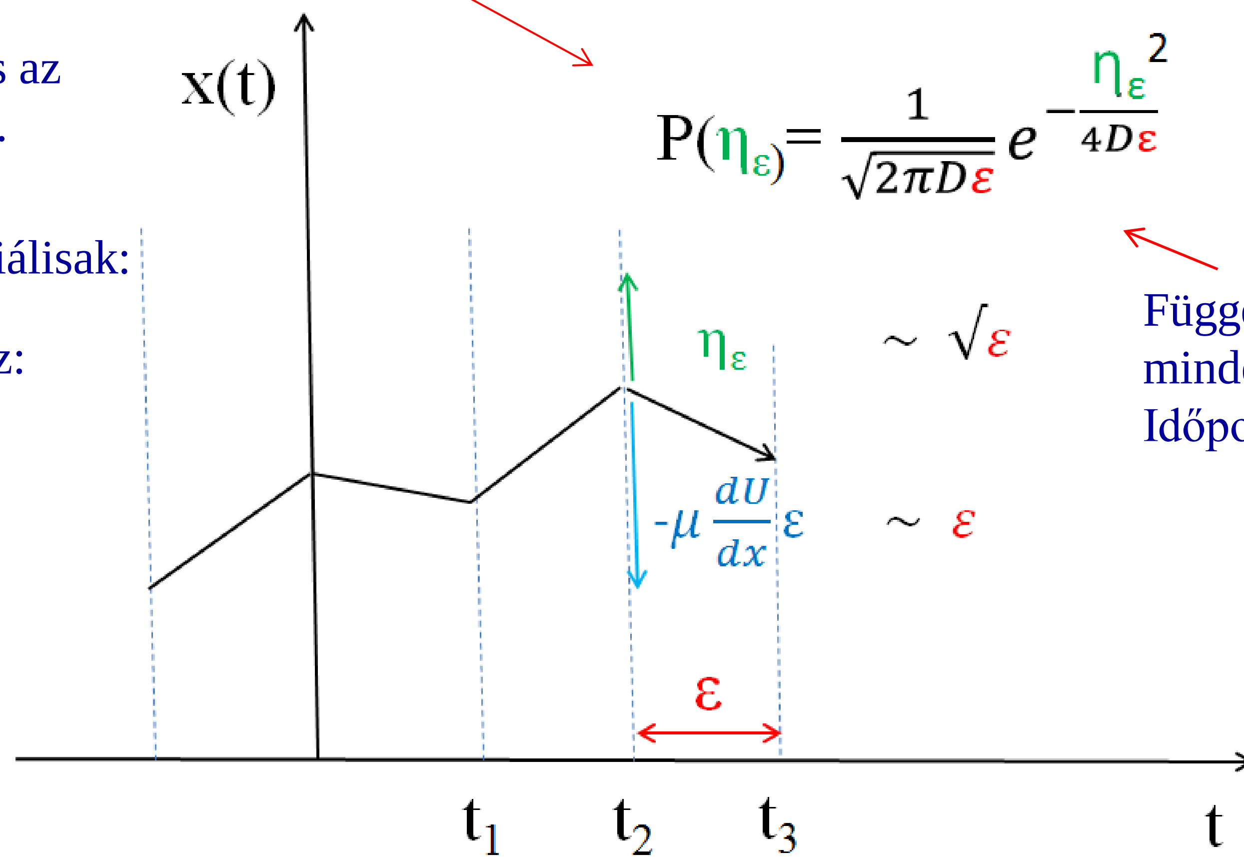
Determinisztikus rész:

$$-\mu \frac{dU}{dx}\varepsilon \sim \varepsilon$$

Termikus zaj:

$$\eta_\varepsilon \sim \sqrt{\varepsilon}$$

Független minden t_i Időpontban.



Egyenesúlyi eloszlás: Fokker-Planck egyenlet levezetése I

(lineáris oszcillátorra)

$\dot{x} = -\mu k x + \eta(t)$ diszkretizálva → $\boxed{x(t+\varepsilon) = x(t) - \mu k x(t)\varepsilon + \eta_\varepsilon(t)}$

Cél: egyenlet $P(x,t)$-re és annak vizsgálata, hogy $P(x, t \to \infty) \overset{?}{=} P^e(x) = \frac{1}{Z} e^{-kx^2/2k_BT}$

Számolás menete: (1) Chapman-Kolmogorov egyenlet felírása
(2) Átmeneti ráta meghatározása
(3) Sorfejtés ε-rendig
(4) Fokker-Planck egyenlet és stacionárius megoldása

(1) Chapman-Kolmogorov: $P(x, t+\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} W(x,y,\varepsilon) P(y,t) dy$

ε idő alatt y-ból x-be jutás rátája

Valószínűség, hogy y-ban van t időpontban

(2) $W(x,y,\varepsilon)$ számolása:

$x = y - \mu k y \varepsilon + \eta_\varepsilon(t)$

x és y közötti kapcsolatot $\eta_\varepsilon(t)$ értéke határozza meg, s $\eta_\varepsilon(t)$ valószínűsége adja az $y \to x$ átmenet rátáját:

$$W(x,y,\varepsilon) = P_G(\eta_\varepsilon = x - y + \mu k y \varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D \varepsilon}} e^{-(x-y+\mu k y \varepsilon)^2/4D\varepsilon}$$

Egyenesúlyi eloszlás: Fokker-Planck egyenlet levezetése II

(lineáris oszcillátorra)

(1)+(2) Chapman-Kolmogorov + átmeneti ráta:

$$P(x,t+\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} W(x,y,\varepsilon)P(y,t)dy \qquad W(x,y,\varepsilon) == \frac{1}{\sqrt{4\pi D\varepsilon}} e^{-(x-y+\mu k y\varepsilon)^2/4D\varepsilon}$$

$$P(x,t) + \frac{\partial P(x,t)}{\partial t}\varepsilon = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{4\pi D\varepsilon}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x-y+\mu k y\varepsilon)^2/4D\varepsilon} P(y,t)dy}$$

(3) Sorfejtések ε-rendig

Részletek a 10-11. előadás jegyzetében (nem vizsganyag)

$$P(x,t) + \varepsilon\left[\mu k \frac{\partial[xP(x,t)]}{\partial x} + D\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}\right]$$

(4) Fokker-Planck egyenlet

$$\underline{\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \mu \frac{\partial[kxP(x,t)]}{\partial x} + D\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}} \qquad kx = \frac{\partial U}{\partial x}$$

Általános $U(x)$ potenciálra

$$\boxed{\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \mu \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\partial U}{\partial x}P(x,t)\right] + D\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}}$$

Fokker-Planck egyenlet stacionárius megoldása

Általános $U(x)$ potenciálra:

$$\boxed{\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \mu \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\partial U}{\partial x} P(x,t)\right] + D\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}}$$

Kontinuitásiegyenlet fomájú (valószínűség megmaradása):

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_P(x,t)}{\partial x} \qquad J_P = \mu\left[\frac{\partial U}{\partial x} P(x,t)\right] + D\frac{\partial P(x,t)}{\partial x}$$

Stacionárius állapot:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = 0 \quad \rightarrow \quad J_P = \text{const} = 0 \quad !$$

Egyensúlyban nincsenek áramok

$$0 = \mu \frac{dU}{dx} P^{(e)}(x) + D\frac{dP^{(e)}(x)}{dx} \quad \rightarrow \quad \frac{d\, lnP^{(e)}(x)}{dx} = -\frac{\mu}{D}\frac{dU}{dx}$$

$$lnP^{(e)}(x) = -\frac{\mu}{D}U(x) + C$$

$$P^{(e)}(x) = \frac{1}{Z}e^{-\frac{\mu}{D}U(x)}$$

A zaj amplitúdója D és a kinetikus együttható μ nem függetlenek egymástól:

$$\underline{D = \mu k_B T} \quad \rightarrow \quad \boxed{P^{(e)}(x) = \frac{1}{Z}e^{-\frac{U(x)}{k_B T}} = \frac{1}{Z}e^{-\beta U(x)}}$$

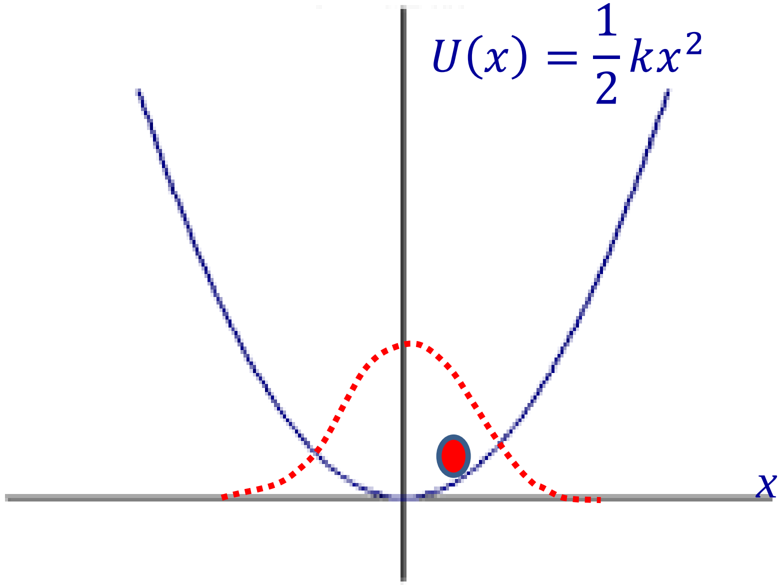
egyensúlyi eloszlás

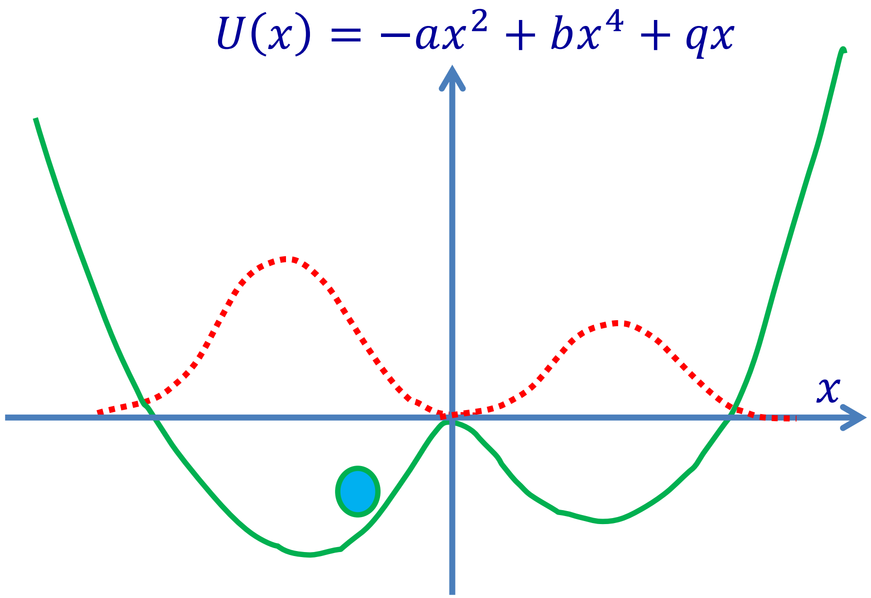
Sztochasztikus diff.egyenletek – HF: mozgás potenciálban T hőmérsékletű környezetben

$$\dot{x} = -\mu \frac{dU}{dx} + \eta(t)$$

$$\boxed{x(t+\varepsilon) = x(t) - \mu \frac{dU}{dx}\varepsilon + \eta_\varepsilon(t)}$$

$$\boxed{P_G(\eta_\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D\varepsilon}} e^{-\eta_\varepsilon{}^2/4D\varepsilon}}$$





Feladatok: $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$, $P^{(e)}(x)$, összhang az ekvipartícióval(?),
potenciálminimumok között átmenet

Problémák: diszkretizációk x-ben, t-ben, relaxációs idő függése ε-tól