Procesy stochastyczne, proste modele i zastosowania

- błądzenie przypadkowe, ruch Browna
- równanie dyfuzji
- stochastyczne równania różniczkowe

Błądzenie przypadkowe w jednym wymiarze: cząstka wykonuje ruch w prawo z prawdopodobieństwem p i w lewo z prawdopodobieństwem q

$$\ln p(m,N) = (N+1/2)\ln N - N - \left(\frac{N+m}{2}+\frac{1}{2}\right)\ln\left[\frac{N}{2}(1+\frac{m}{N})\right]$$

$$-\left(\frac{N-m}{2}+\frac{1}{2}\right)\ln\left[\frac{N}{2}(1-\frac{m}{N})\right]+\frac{N+m}{2}+\frac{N-m}{2}+\frac{N+m}{2}\ln p$$

$$+\frac{N-m}{2}\ln q-\frac{1}{2}\ln 2\pi$$

In total N steps the position m on a 1-dim lattice is achieved with the probability p(m,N): l steps have been performed to the left (with probability q) and r steps to the right (with probability p)! r=m+l, m+2l=N

By using Stirling's formula

$$\ln N! = (N+\frac{1}{2})\ln N - N + \frac{1}{2}\ln 2\pi + O(N^{-1})$$

$$m = \langle m \rangle + \delta m = 2Np - N + \delta m$$

$$\frac{N+m}{2} = r = Np + \frac{\delta m}{2},$$

$$\frac{N-m}{2} = l = Nq - \frac{\delta m}{2}$$

$$\ln p(m,N) = \left(N+\frac{1}{2}\right)\ln N - \frac{1}{2}\ln 2\pi$$

$$+\left(Np+\frac{\delta m}{2}\right)\ln p + \left(Nq-\frac{\delta m}{2}\right)\ln q$$

$$-\left(Np+\frac{\delta m}{2}+\frac{1}{2}\right)\ln\left[Np\,(1+\frac{\delta m}{2Np})\right]$$

$$-\left(Nq-\frac{\delta m}{2}+\frac{1}{2}\right)\ln\left[Nq\,(1-\frac{\delta m}{2Nq})\right]$$

$$= -\frac{1}{2}\ln(2\pi Npq) - \left(Np+\frac{\delta m}{2}+\frac{1}{2}\right)\ln\left(1+\frac{\delta m}{2Np}\right)$$

$$-\left(Nq-\frac{\delta m}{2}+\frac{1}{2}\right)\ln\left(1-\frac{\delta m}{2Nq}\right)$$

Expanding the logarithm,

$$\ln(1 \pm x) = \pm x - \frac{1}{2}x^2 + O(x^3)$$

yields

$$\ln p(m,N) = -\frac{1}{2}\ln(2\pi Npq) - \frac{1}{2}\frac{(\delta m)^2}{4Npq} - \frac{\delta m(q-p)}{4Npq}$$

We want to approximate the distribution in its center and up to fluctuations around the mean value,

so we can neglect the last term in the above equation for

$$\sigma^2 = 4Npq$$

$$(\delta m)^2 = O(\sigma^2)$$

$$\frac{\delta m(q-p)}{4Npq} = O((Np)^{-1/2})$$

$$\boxed{p(m,N) \to \frac{2}{\sqrt{2\pi 4Npq}}\exp\left[-\frac{1}{2}\frac{(\delta m)^2}{4Npq}\right]}$$

Continuum limit...

$$x = m\Delta x, \langle x \rangle = \langle m \rangle \Delta x$$

$$t = N\Delta t$$

$$D = 2pq\frac{(\Delta x)^2}{\Delta t}$$

Probability of finding a random walker in an interval of width $2\Delta x$

around a position x at time t.

$$\boxed{p(m\Delta x, N\Delta t) = \frac{2\Delta x}{\sqrt{2\pi 2Dt}}\exp\left[-\frac{1}{2}\frac{(x-\langle x \rangle)^2}{2Dt}\right]}$$

We require now:

$$\Delta x \to 0, \Delta t \to 0$$

$$2pq\frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} = D = const$$

$$\langle x \rangle(t) = \Delta x \langle m \rangle = 2(p - \frac{1}{2})N\Delta x = 2(p - \frac{1}{2})\frac{\Delta x}{\Delta t}t$$

$$\Delta x \to 0, \Delta t \to 0, 2(p - \frac{1}{2})\frac{\Delta x}{\Delta t} = v = const$$

$$p(x,t)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi 2Dt}}\exp\left[-\frac{1}{2}\frac{(x-\langle x \rangle)^2}{2Dt}\right]dx$$

$$\boxed{p(x,t) = \frac{2\Delta x}{\sqrt{2\pi 2Dt}}\exp\left[-\frac{1}{2}\frac{(x-vt)^2}{2Dt}\right]}$$

With starting condition

and boundary condition

$$p(x,0) = \delta(x)$$

$$p(x,t) \xrightarrow{x\to\pm\infty} 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x,t) = -v\frac{\partial}{\partial x} p(x,t) + D\frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x,t)$$

Fokker-Planck-Smoluchowski equation

- $p(m,N+1) = pp(m-1,N) + qp(m+1,N)$

$$D = 2pq\frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} = (2p-1)(1-p)\frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} + (1-p)\frac{(\Delta x)^2}{\Delta t}$$

$$= v(1-p)\Delta x + (1-p)\frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} = vq\Delta x + q\frac{(\Delta x)^2}{\Delta t}$$

$$q = (D - vq\Delta x)\frac{(\Delta x)^2}{\Delta t}$$

$$p = (D + vp\Delta x)\frac{(\Delta x)^2}{\Delta t}$$

A master equation for the discrete random walker

$$\frac{p(m,N+1) - p(m,N)}{\Delta t} = \frac{vp}{\Delta x} p(m-1,N) - \frac{vq}{\Delta x} p(m+1,N)$$

$$+ D\frac{p(m+1,N) - 2p(m,N) + p(m-1,N)}{(\Delta x)^2}$$

$$+ \left(\frac{2D}{(\Delta x)^2} - \frac{1}{\Delta t}\right) p(m,N)$$

Reinsert v and D

into the last term of eq.

$$\frac{p(m,N+1)-p(m,N)}{\Delta t} = \frac{vp}{\Delta x}p(m-1,N) - \frac{vq}{\Delta x}p(m+1,N)$$
$$+D\frac{p(m+1,N)-2p(m,N)+p(m-1,N)}{(\Delta x)^2}$$
$$+\left(\frac{2D}{(\Delta x)^2}-\frac{1}{\Delta t}\right)p(m,N)$$

$$\frac{p(m,N+1)-p(m,N)}{\Delta t} = -vp\frac{p(m,N)-p(m-1,N)}{\Delta x}$$
$$-vq\frac{p(m+1,N)-p(m,N)}{\Delta x}$$
$$+D\frac{p(m+1,N)-2p(m,N)+p(m-1,N)}{(\Delta x)^2}$$
$$+\left(\frac{2D}{(\Delta x)^2}-\frac{1}{\Delta t}+\frac{vp}{\Delta x}-\frac{vq}{\Delta x}\right)p(m,N)$$

Taking the continuum limit and keeping v and D constant, we arrive again at the Fick-diffusion equation!

Procesy Markowa

Cząstka (układ) może znajdować się w jednym z n $(1 \leqslant n \leqslant \infty)$ stanów. Układ może przejść ze stanu j w chwili t_1 do stanu k w chwili t_2 z prawdopodobieństwem $P_{jk}(t_1, t_2)$. Zakładamy, że prawdopodobieństwo to nie zależy od tego, gdzie układ znajdował się *zanim* znalazł się w j w chwili t_1 — prawdopodobieństwa $P_{jk}(t_1, t_2)$ oraz $P_{ls}(t_2, t_3)$ $(t_1 < t_2 < t_3)$ odnoszą się do zdarzeń wzajemnie niezależnych.

Jakie jest prawdopodobieństwo przejścia ze stanu j w chwili t_1 do stanu s w chwili t_3? Należy wysumować po wszystkich możliwych stanach pośrednich:

$$P_{js}(t_1, t_3) = \sum_r P_{jr}(t_1, t_2) P_{rs}(t_2, t_3)\,, \quad t_1 < t_2 < t_3 \tag{1}$$

Równanie to nosi nazwę *równania Chapmana-Kołmogorowa*.

Błądzenie przypadkowe z symetrycznym prawdopodobieństwem p=q=1/2 (…nieco inne rozwiązanie)

Rozwiązanie naszego problemu

Równanie Chapmana-Kołmogorowa ma postać*

$$P_{kj}(n) = \frac{1}{2}P_{k\,j+1}(n-1) + \frac{1}{2}P_{k\,j-1}(n-1)\,. \tag{2}$$

Zastosujmy dyskretną transformację Fouriera:

$$F_k^n(\phi) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} e^{ij\phi}P_{kj}(n)\,. \tag{3}$$

Z równania (2) dostaję

$$F_k^n(\phi) = \frac{1}{2}e^{-i\phi}F_k^{n-1}(\phi) + \frac{1}{2}e^{i\phi}F_k^{n-1}(\phi) = F_k^{n-1}(\phi)\,\cos\phi\,. \tag{4}$$

*Omawiany problem jest *jednorodny*: $P_{kj}(t_1,t_2) = P_{kj}(|t_1-t_2|)$.

Stosując to równanie n-krotnie dostanę

$$F_k^n(\phi) = e^{ik\phi} \cos^n \phi \tag{5}$$

Obliczam odwrotną transformatę Fouriera:

$$P_{jk}(n) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-ij\phi} F_k^n(\phi)\, d\phi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-ij\phi} e^{ik\phi} \cos^n \phi\, d\phi$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-ij\phi + ik\phi + in\phi} (1 + e^{-2i\phi})^n \frac{d\phi}{2^n}$$

$$\frac{1}{2^n} \sum_{s=0}^{n} \binom{n}{s} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(-j+k+n-2s)\phi}\, d\phi = \frac{1}{2^n} \sum_{s=0}^{n} \binom{n}{s} \delta_{s, \frac{k+n-j}{2}} \,. \tag{6}$$

Ostatecznie

$$P_{kj}(n) = \begin{cases} \frac{1}{2^n}\binom{n}{\frac{k+n-j}{2}} & k+n-j \text{ parzyste} \\ 0 & k+n-j \text{ nieparzyste} \\ 0 & |j-k| > n\,. \end{cases} \tag{7}$$

Jest to prawdopodobieństwo tego, że cząstka startując z k po n krokach znajdzie się w punkcie j. Dla uproszczenia przyjmijmy, że cząstka startuje z $k = 0$

Średnie przemieszczenie po n krokach

$$\langle j \rangle = \sum_{j=-\infty}^{\infty} j \cdot P_{0j} = 0\,, \tag{8}$$

gdyż $P_{0j} = P_{0\,-j}$.

Średni kwadrat przemieszczenia po n krokach

$$\left\langle j^2 \right\rangle = \sum_{j=-\infty}^{\infty} j^2 \cdot P_{0j} = \frac{1}{2^n} \sum_{j=-n}^{n} j^2 \binom{n}{\frac{n-j}{2}}, \tag{9}$$

przy czym sumowanie przebiega po takich j, że $n-j$ jest parzyste. Oznaczmy $s = (n-j)/2$. Wówczas

$$\left\langle j^2 \right\rangle = \frac{1}{2^n} \sum_{s=0}^{n} \binom{n}{s} (n-2s)^2 = \frac{1}{2^n} \left[n^2 \sum_{s=0}^{n} \binom{n}{s} - 4n \sum_{0}^{n} \binom{n}{s} s + 4 \sum_{0}^{n} \binom{n}{s} s^2 \right] \tag{10}$$

Mamy

$$\sum_{s=0}^{n} \binom{n}{s} = 2^n \tag{11a}$$

$$\sum_{s=0}^{n} \binom{n}{s} s = \lambda \frac{d}{d\lambda} \sum_{s=0}^{n} \binom{n}{s} \lambda^s \bigg|_{\lambda=1} = \lambda \frac{d}{d\lambda} (1+\lambda)^n \bigg|_{\lambda=1} = n 2^{n-1} \tag{11b}$$

$$\begin{aligned} \sum_{s=0}^{n} \binom{n}{s} s^2 &= \left(\lambda^2 \frac{d^2}{d\lambda^2} + 2\lambda \frac{d}{d\lambda} \right) \sum_{s=0}^{n} \binom{n}{s} \lambda^s \bigg|_{\lambda=1} \\ &= n(n-1) 2^{n-2} + n 2^{n-1} \end{aligned} \tag{11c}$$

$$
\begin{aligned}
\left\langle j^2 \right\rangle &= \frac{1}{2^n}\left[n^2 2^n - 4n\cdot n2^{n-1} + 4n(n-1)2^{n-2} + 4n2^{n-1}\right] \\
&= n^2 - 2n^2 + n^2 - n + 2n = n \qquad (12)
\end{aligned}
$$

Podsumowując,

$$
\begin{aligned}
\langle j \rangle &= 0\,, \\
\left\langle j^2 \right\rangle &= n\,.
\end{aligned}
$$

Średni kwadrat przemieszczenia jest proporcjonalny do ilości wykonanych kroków.

Procesy gaussowskie

$\xi(t)$ — szum gaussowski. Rodzina *zmiennych losowych* indeksowanych czasem, takich, że

$$\forall n \text{ oraz } \forall t_1 < t_1 < \dots t_n :$$
$$\text{Prob}\,(\xi) \equiv \text{Prob}\,(\xi(t_1), \xi(t_2), \dots, \xi(t_n)) \sim \exp\left[-\tfrac{1}{2}\xi^T \mathrm{G}^{-1}\xi\right] \tag{13}$$

gdzie G jest pewną macierzą symetryczną, dodatnio określoną. Z gaussowskości wynika, iż do określenia wystarczą dwa pierwsze momenty.
Szum biały:

$$\langle \xi(t) \rangle = 0\,, \qquad \langle \xi(t_1)\xi(t_2) \rangle = \delta(t_1 - t_2) \tag{14}$$

Dlaczego szum biały? Bo jest *znakomitym* przybliżeniem *fluktuacji równowagowych* układu makroskopowego.

Całka z procesu stochastycznego

$$\int_a^b f(\xi(t))dt = ?$$

W myśl definicji Riemanna, całka nie może zależeć od wyboru punktów pośrednich. Jeśli jednak ξ jest procesem stochastyczny, całka *najprawdopodobniej zależy* od wyboru punktów pośrednich. Co zrobić?

Interpretacja Ito

Definiujemy

$$\underbrace{\int_a^b f'(W(s))\,dW(s)}_{\text{notacja matematyczna}} = f(W(b)) - f(W(a)) - \frac{1}{2}\int_a^b f''(W(s))\,ds \qquad (15)$$

$W(s)$ to *proces Wienera*. Drugi człon w (15) nazywa się poprawką Ito.

Analogicznie

$$\int\limits_a^b g(s)\,\xi(t)\,dt = \lim_{N\to\infty} \sum_{k=0}^{N} g(t_k)(W(t_{k+1}) - W(t_k)) \tag{16}$$

gdzie $a \equiv t_0 < t_1 < \cdots < t_{N+1} \equiv b$. Wartość funkcji obliczana zawsze na lewym krańcu przedziału! Jest to interpretacja Ito.

„Konkurencyjna" intrepretacja Stratonowicza:
w (16) bierzemy $g\Big((t_k + t_{k+1})/2\Big)$. (Wówczas w (15) nie ma dodatkowego członu.)

Błądzenie przypadkowe

Niech zmiany położenia cząstki będą losowe, zadane białym szumem gaussowskim

$$x(t+\Delta t) = x(t) + \Delta x\,, \tag{17}$$

gdzie Δx są pewnymi zmiennymi gaussowskimi. W opisie ciągłym

$$\dot{x} = \sqrt{D}\,\xi(t) \tag{18}$$

Wówczas

$$x(t) = x_0 + \sqrt{D}\int\limits_0^t \xi(t')\,dt' = x_0 + \sqrt{D}\,\Xi(t)\,. \tag{19}$$

Jakie są własności liczby losowej $\Xi(t)$? Jest to zmienna gaussowska, bo suma zmiennych gaussowskich jest gaussowska. Wartość oczekiwana $\langle\Xi(t)\rangle = 0$.

A jaka jest wariancja?

$$\left\langle (\Xi(t))^2 \right\rangle = \left\langle \left(\int\limits_0^t \xi(t')\,dt' \right)^2 \right\rangle = \left\langle \int\limits_0^t dt_1 \int\limits_0^t dt_2\, \xi(t_1)\xi(t_2) \right\rangle$$
$$= \int\limits_0^t dt_1 \int\limits_0^t dt_2\, \langle \xi(t_1)\xi(t_2) \rangle = \int\limits_0^t dt_1 \int\limits_0^t dt_2\, \delta(t_1 - t_2)$$
$$= \int\limits_0^t dt_1 = t\,. \tag{20}$$

Wobec tego $\langle x(t) \rangle = x_0$, $\left\langle (x(t) - x_0)^2 \right\rangle = Dt$.

Równanie dyfuzji

Ponieważ $x(t)$ jest zmienną gaussowską, do określenia rozkładu prawdopodobieństwa wystarcza podanie dwu pierwszych momentów. Zatem

$$P(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{2Dt}\right] \tag{21}$$

Ten rozkład prawdopodobieństwa spełnia następujące równanie różniczkowe

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \frac{1}{2} D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x,t) \tag{22}$$

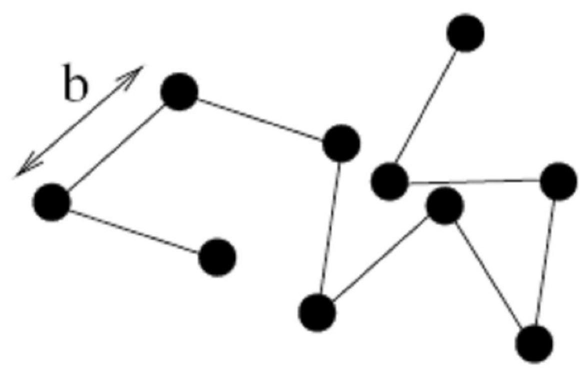
zwane *równaniem dyfuzji.*

Simple polymer models... Random walk revisited.

1.1 The freely jointed chain

We consider a chain consisting of segments which all have the length b. This is not necessarily a monomer length, depending on the polymer type it can be 4 or 5 monomers long.

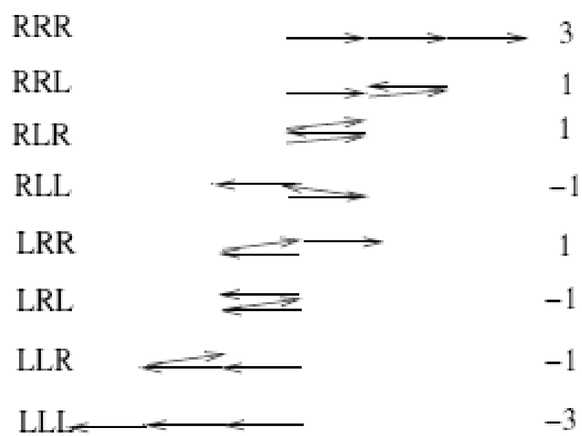
Figure 1: freely jointed chain model



1.1.1 Random walk in one dimension

Let us start with the simple model of a 1-dimensional chain. For example consider the possible configurations of a chain with only three segments:

Figure 2: configurations of a 1-dimensional chain



A chain with M segments has a total of 2^M different configurations which will be denoted by the sequence of distance vectors.

$$(b_1, b_2, \cdots b_N) \quad b_j = \pm b$$

If the random walk choses with equal probability of $\frac{1}{2}$ steps to the left or right side, every configuration appears with a probability of

$$P(b_1, b_2, \cdots b_N) = 2^{-M}$$

Now consider the end-to-end distance

$$L = \sum_{j=1}^{M} b_j$$

$$\boxed{P(L) = 2^{-M} \frac{M!}{\left(\frac{\frac{L}{b}+M}{2}\right)! \left(\frac{M-\frac{L}{b}}{2}\right)!}}$$

The probability to find a certain value of L can be determined from the binomial distribution

$$(\frac{1}{2} + \frac{1}{2})^M = \sum_{M_r=0}^{M} \frac{1}{2}^{M_r} \frac{1}{2}^{M-M_r} \frac{M!}{M_r!(M-M_r)!}$$

as

$$P(L = M_r b + (M - M_r)(-b)) = P(L = (2M_r - M)b) = 2^{-M} \frac{M!}{M_r!(M-M_r)!}$$

Let us calculate the first two moments of the distribution of lengths

$$\overline{M_r} = \sum_{M_r=0}^{M} p^{M_r} q^{M-M_r} M_r \frac{M!}{M_r!(M-M_r)!} = p\frac{\partial}{\partial p} \sum_{M_r=0}^{M} p^{M_r} q^{M-M_r} \frac{M!}{M_r!(M-M_r)!} = p\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^M$$

$$= pM(p+q)^{M-1} = \frac{M}{2}$$

and hence

$$\overline{L} = (2\overline{M_r} - M)b = 0$$

The second moment follows from

$$\overline{M_r^2} = \sum_{M_r=0}^{M} p^{M_r} q^{M-M_r} M_r^2 \frac{M!}{M!(M-M_r)!} = (p\frac{\partial}{\partial p})(p\frac{\partial}{\partial p}) \sum_{M_r=0}^{M} p^{M_r} q^{M-M_r} \frac{M!}{M_r!(M-M_r)!}$$

$$= (p\frac{\partial}{\partial p})(pM(p+q)^{M-1}) = pM((p+q)^{M-1} + p^2 M(M-1)(p+q)^{M-2})$$

$$\frac{M}{2} + \frac{M(M-1)}{4}) = \frac{M^2}{4} + \frac{M}{4}$$

and the standard deviation is given by

$$(\Delta M)^2 = \overline{M_r^2} - \overline{M_r}^2 = \frac{M}{4}$$

example for $M = 1000$ the standard deviation is $\Delta M \approx 16$ and the relative uncertainty $\Delta M/\overline{M} = 1/\sqrt{\overline{M}} \approx 3\%$

For the end-to end length we have

$$\overline{L^2} = b^2\overline{(2M_r - M)^2} = b^2(4\overline{M_r^2} - 4M\overline{M_r} + M^2) = b^2(M^2 + M - 2M^2 + M^2) = Mb^2$$

Thermodynamics....

1.1.2 Entropic elasticity

We consider L as a macroscopic variable. The number of configurations with length L is given by

$$\Omega(L) = \frac{M!}{\left(\frac{\frac{L}{b}+M}{2}\right)!\left(\frac{M-\frac{L}{b}}{2}\right)!}$$

The free energy is (no internal degrees of freedom, $E = 0$)

$$F = -TS = -kT \ln \Omega$$

which using Stirling's approximation for large number M gives

$$F = -kTM \ln M + kT\frac{M+\frac{L}{b}}{2} \ln \frac{M+\frac{L}{b}}{2} + kT\frac{M-\frac{L}{b}}{2} \ln \frac{M-\frac{L}{b}}{2}$$

$$F = -MkT\ln 2 - MkT\ln M + \frac{M}{2}kT\ln(M^2 - \frac{L^2}{b^2}) + \frac{L}{2b}kT\ln\frac{Mb+L}{Mb-L}$$

If the system is close to its most probable state ($L = 0$) we can apply a Taylor series expansion to have

$$F = -MkT\ln 2 + kT\frac{1}{2Mb^2}L^2 + \cdots$$

The quadratic dependence on L is very similar to a Hookean spring. For a potential energy

$$V = \frac{k_s}{2}x^2$$

the probability distribution of the coordinate is

$$P(x) = \sqrt{\frac{k_s}{2\pi k_b T}}e^{-k_s x^2/2k_b T}$$

which gives a free energy of

$$F = -kT\ln P = \text{const} + \frac{k_s x^2}{2}$$

From comparison the apparent spring constant is

$$k_s = \frac{kT}{Mb^2}$$