Theoretische Biophysik
-
Statistische Physik

3. Vorlesung

Pawel Romanczuk

Wintersemester 2018

http://lab.romanczuk.de/teaching/

Zusammenfassung letzte VL

- Einstieg in die Wahrscheinlichkeitstheorie
- Axiomatische Formulierung: Definitionen (Wahrscheinlichkeitsraum, Ergebnismenge, σ-Algebra, Wahrscheinlichkeitsmaß)
- Axiome und Konsequenzen
- Operationalisierung durch stochastische Prozesse
- Wahrscheinlichkeitsdichte und Wahrscheinlichkeitsverteilungen (Erwartungswerte)

Statistisches Ensemble

- In der statistischen Physik, bzw. allgemeiner bei der statistischen Beschreibung, betrachten wir immer Ensembles**:**

  Ensemble: Gesamtheit einer sehr großen Zahl von N identischen Systemen ($N \to \infty$).

- **Wahrscheinlichkeit** für das Eintreten eines Ereignisses A ist also nichts anderes als der Bruchteil der Systeme des Ensembles, bei denen bei einem entsprechenden Experiment das Ereignisses A eingetreten ist (Frequenzdefinition):

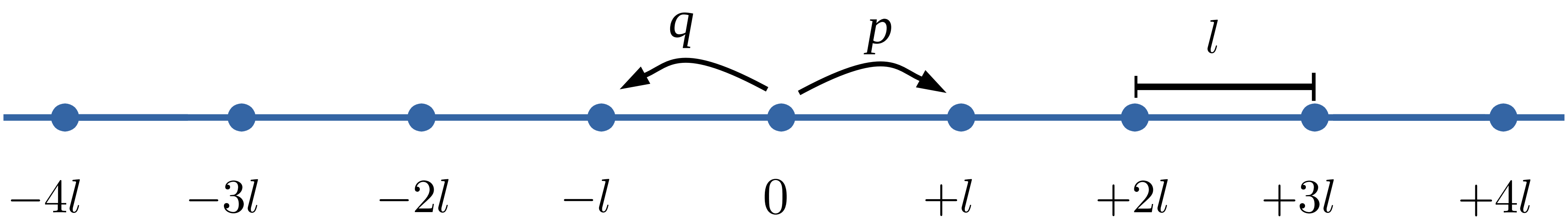
$$p_A = \frac{N_A}{N} = p(A) \equiv \mu(A)$$

- Ein statistisches Ensemble kann man also praktisch realizieren wenn man das Experiment an ein und demselben System sehr oft wiederholt.

- Beispiel: N Würfe mit einem Würfel oder, Ein Wurf mit N Würfeln.

1-dimensionale Zufallsbewegung

- Wir betrachten nun eindimensionale, diskrete Zufallsbewegung



- $t=0$: Teilchen befindet sich bei $x=0$.
- $t>0$: Das Teilchen bewegt sich in jeweils gleichen Zeitintervallen Δt jeweils einen Schritt nach rechts ($\Delta x=+l$) oder einen Schritt nach links ($\Delta x=-l$)
- Wahrscheinlichkeit für einen Schritt nach rechts: p
- Wahrscheinlichkeit für einen Schritt nach links: q
- Nach jedem Zeitintervall erfolgt ein Schritt $p+q=1$, und i.a. soll gelten $p \neq q$

Quantifizierung der Zufallsbewegung

Ensemble: Viele Teilchen N die sich in ihrer Bewegung nicht stören (unabhängige Bewegung).

Frage: Welcher Bruchteil der Teilchen befindet sich nach n Schritten bei $x=k\cdot l$ mit $-n \leq k \leq +n$? Die Schritte erfolgen komplett unabhängig voneinander.

n_R : Anzahl der Schritte nach rechts

n_L : Anzahl der Schritte nach links

Desweiteren definieren wir: $n = n_R + n_L$ und $m = n_R - n_L$.

Realisierungen der Zufallsbewegung

Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Realisierung (zeitliche Aufeinanderfolge) von n_R Schritten nach rechts und n_L Schritten nach links:

$$w(n_R, n_L) = \underbrace{p \cdot p \cdot p \ldots p}_{n_R \text{ Faktoren}} \cdot \underbrace{q \cdot q \cdot q \ldots q}_{n_L \text{ Faktoren}} = p^{n_R} q^{n_L}$$

Die einzelnen Schritte sind Elementarereignisse, und jeweils völlig unabhängig voneinander, daher ist die Verbundwahrscheinlichkeit nichts anderes als das Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten.

Die Reihenfolge der n_R Schritten nach rechts und n_L Schritten nach links spielt keine Rolle für das Endergebnis.

Realisierungen der Zufallsbewegung

Da das Ergebnis nicht von der Reihenfolge abhängt können wir verschiedene Realisierung konstruieren die zum gleichen Ergebnis führen, z.B. zunächst alle Schritte nur nach rechts dann nur nach links:

Schritt:	$1,$	$2,$	$3,$	$\ldots n_R,$	$(n_R+1),$	$(n_R+2),\ldots,$	(n_R+n_L)
Wahrscheinlichkeit:	p	p	p	p	q	q	q

Eine andere Realisierung wäre wie die oben mit einer „Schrittvertauschung“: Zweiter Schritt nach links, dafür aber der (n_L+1)-Schritt nach rechts:

Schritt:	$1,$	$(n_R+1),$	$3,$	$\ldots n_R,$	$2,$	$(n_R+2),\ldots,$	(n_R+n_L)
Wahrscheinlichkeit:	p	p	p	p	q	q	q

Wahrscheinlichkeit einer Realisierung

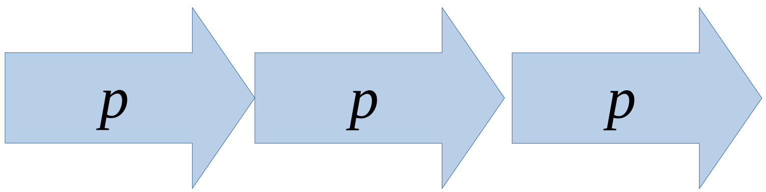
- Die Zahl der möglichen Realisierungen Z hängt ab von n_R und n_L ab. Damit können wir die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich ein Teilchen nach n Schritten bei $x=m \cdot l$ befindet erst mal formell aufschreiben:

$$P(n_R, n_L) = Z(n_R, n_L) p^{n_R} q^{n_L}$$

- Wir können $Z(n_R, n_L)$ induktiv anhand von Beispielen bestimmen.

1. Beispiel: $n_R = 3, n_L = 0 \rightarrow n = 3$ (ein spezielles Ereignis)

Es gibt nur eine einzige Möglichkeit:



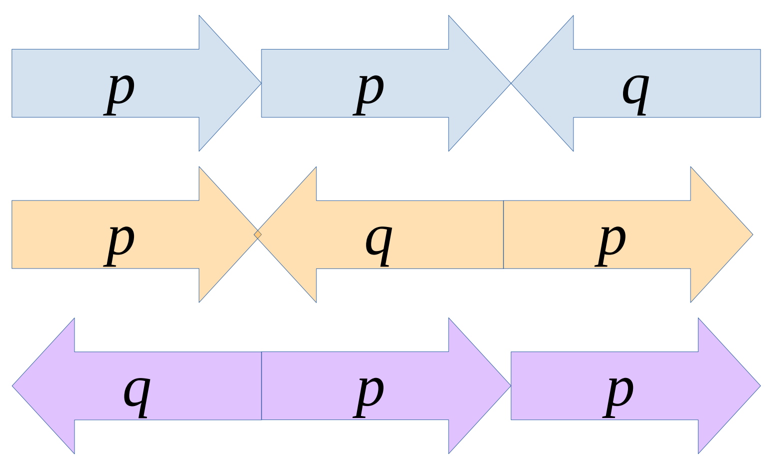
Wahrscheinlichkeit einer Realisierung

2. Beispiel (Ereignis): $n_R = 2, n_L = 1 \rightarrow n = 3$

Es gibt $n! = 3! = 6$ potenzielle Möglichkeiten (Ergebnisse) aber jeweils zwei sind ununterscheidbar, also im Sinne des Ereignisses identisch.

$$1, 2, 3 \quad \rightarrow \quad p\ p\ q$$
$$2, 1, 3 \quad \rightarrow \quad p\ p\ q$$
$$1, 3, 2 \quad \rightarrow \quad p\ q\ p$$
$$3, 1, 2 \quad \rightarrow \quad q\ p\ p$$
$$2, 3, 1 \quad \rightarrow \quad p\ q\ p$$
$$3, 2, 1 \quad \rightarrow \quad q\ p\ p$$

Es bleiben effektiv drei unterscheidbare Möglichkeiten:



Bestimmung von $Z(n_R , n_L)$

Allgemein: Es gibt $n!$ verschiedene Möglichkeiten (Permutationen), die Schrittnummern auf die Sequenz $pp...pqq...q$ zu verteilen. Alle $n_L!$ Permutation innerhalb der Linksschritte, sowie alle $n_R!$ innerhalb der Rechstschritte sind nicht zu unterscheiden damit ergibt sich:

$$Z(n_R, n_L) = \frac{n!}{n_R! n_L!} = \frac{n!}{n_R!(n-n_R)!} \equiv \binom{n}{n_R}$$

$Z(n_R , n_L)$ sind die sogenannten Binomialkoeffizienten. Beispiele:

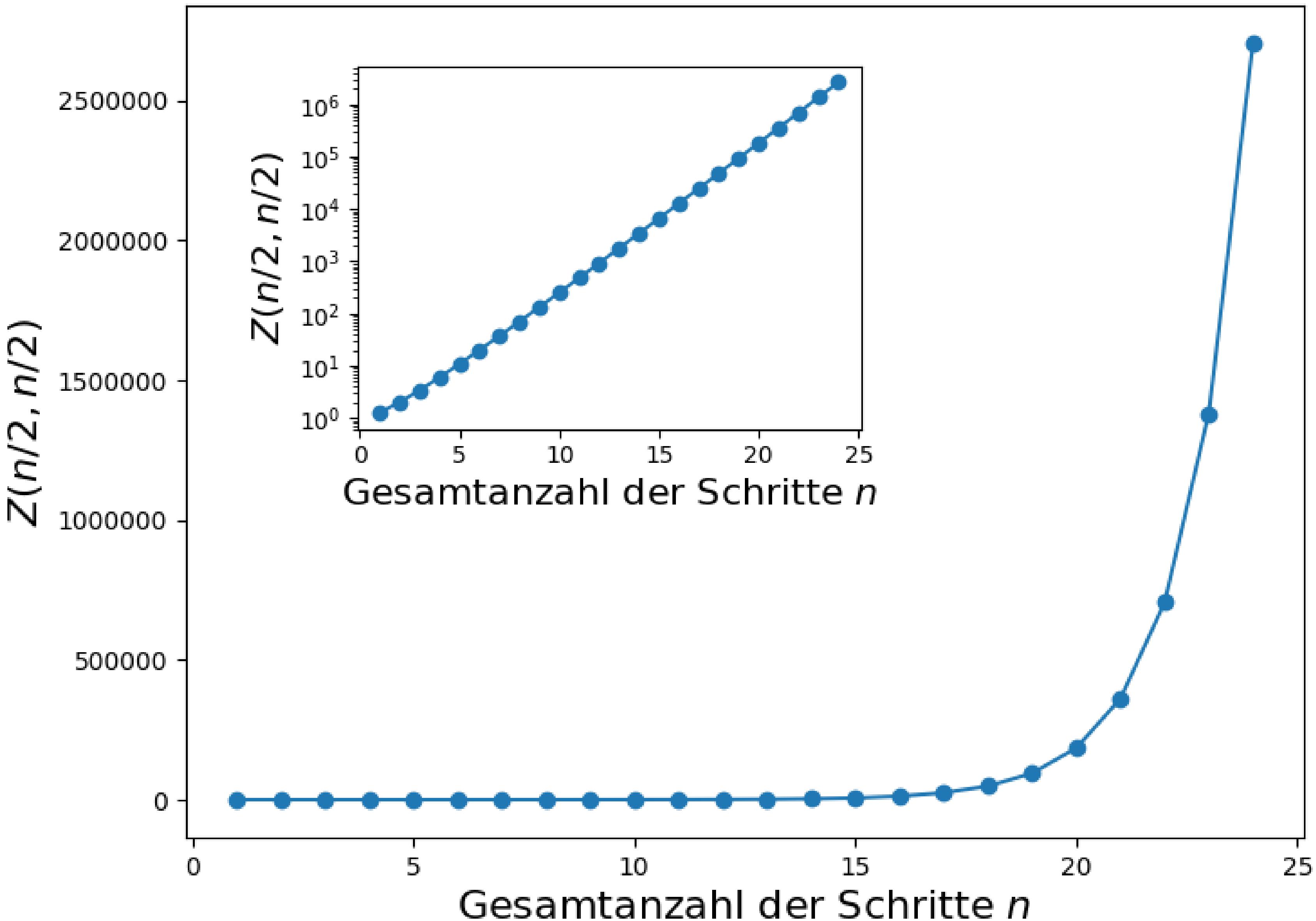
$$Z(2,1) = \frac{3!}{2! \cdot 1!} = \frac{6}{2 \cdot 1} = 3$$

$$Z(3,2) = \frac{5!}{3! \cdot 2!} = \frac{120}{6 \cdot 2} = 10$$

$$Z(6,10) = 8008$$

Vergleiche dazu den Binomischen Satz: $$(a+b)^n = \sum_{k=0}^{n} \binom{n}{k} a^k b^{n-k}$$

Anzahl von Realizationen bei gleicher Anzahl der Schritte nach links und rechts $Z(n/2, n/2)$



Wahrscheinlichkeitsverteilung der 1-dimensionalen Zufallsbewegung

- Die Wahrscheinlichkeiten ergibt sich also zu:

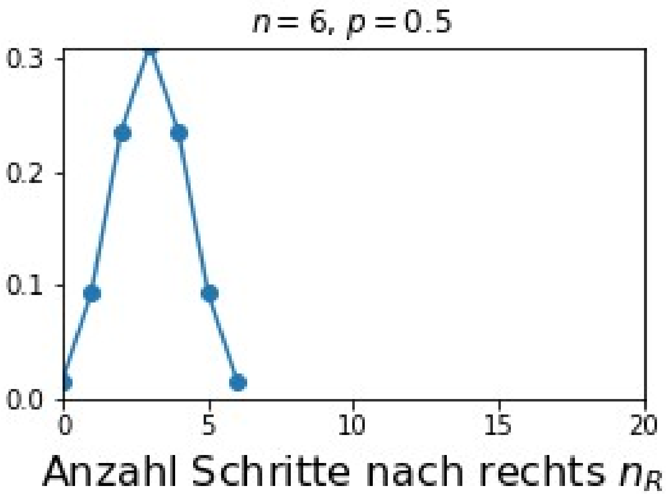
$$P(n_R, n_L) = \frac{n!}{n_R! n_L!} p^{n_R} q^{n_L} \quad \Longleftrightarrow \quad P(n, n_R) = \frac{n!}{n_R!(n-n_R)!} p^{n_R} q^{n-n_R}$$

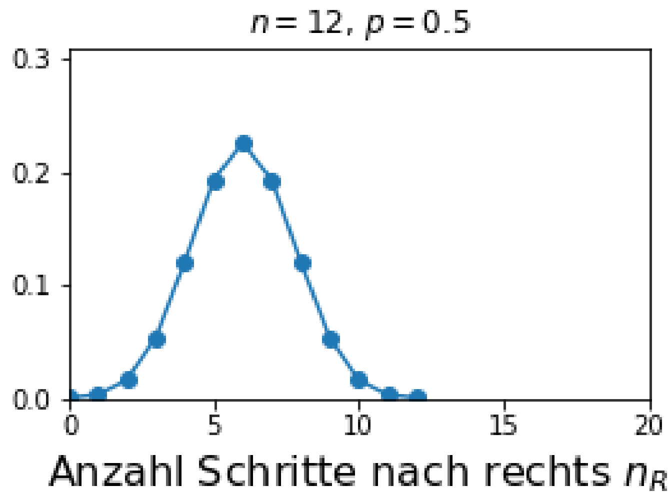
- Man kann sie auch mit Hilfe der Schrittdifferenz $m = n_R - n_L$ ausdrücken:

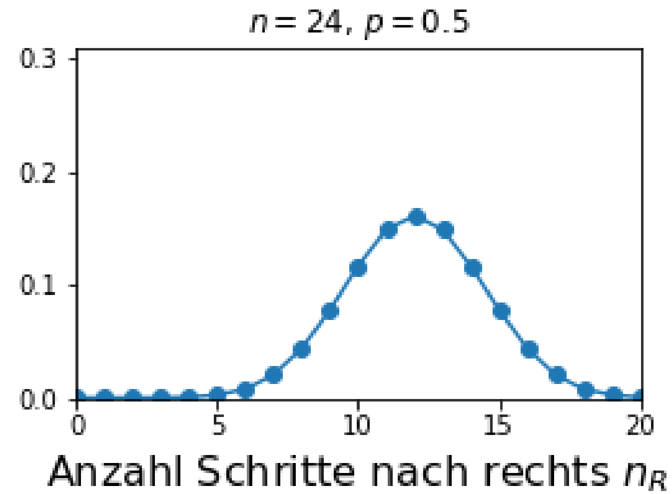
$$\left.\begin{aligned} n_R + n_L &= n \\ n_R - n_L &= m \end{aligned}\right\} \qquad n_R = \frac{n+m}{2} \qquad n_L = \frac{n-m}{2}$$

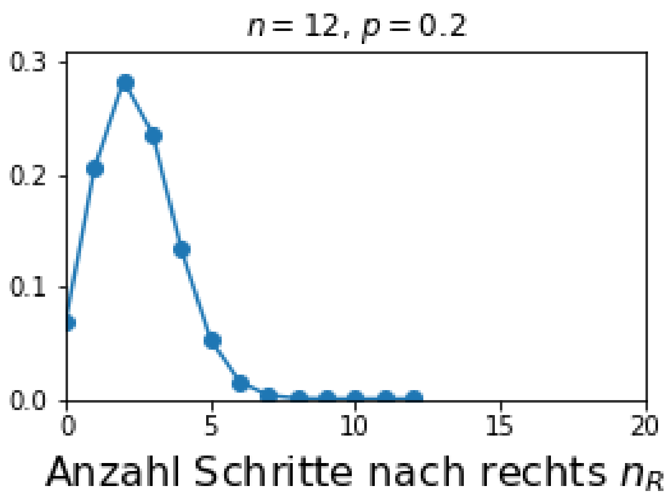
$$P(n, m) = \frac{n!}{\left(\frac{n+m}{2}\right)! \left(\frac{n-m}{2}\right)!} \underbrace{p^{\left(\frac{n+m}{2}\right)} q^{\left(\frac{n-m}{2}\right)}}_{= \left(\frac{1}{2}\right)^n \text{ für } p = q = \frac{1}{2}}$$

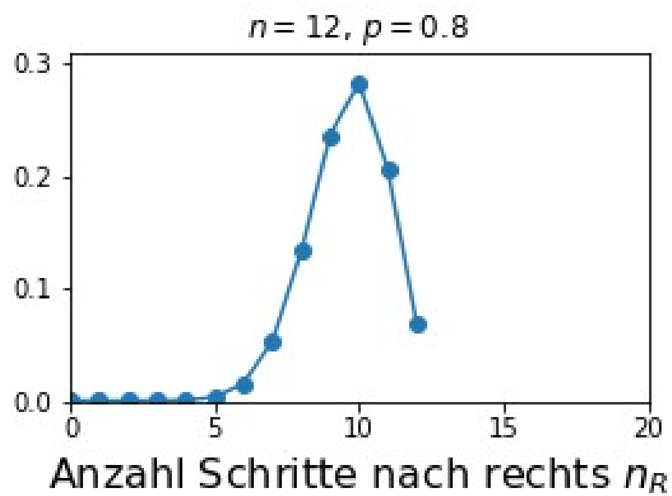
Beispiele der Binomialverteilung











Mittelwert

- v sei eine Variable die M diskrete Werte annehmen kann: $v_1, v_2, \ldots, v_M$ mit den Wahrscheinlichkeiten $p(v_1), p(v_2), \ldots , p(v_M)$. Es gilt

$$\sum_{i=1}^{M} p(v_i) = 1$$

- Mittelwert (Erwartungswert):

$$\langle v \rangle = \bar{v} = v_1 p(v_1) + v_2 p(v_2) + \ldots v_M p(v_M) = \sum_{i=1}^{M} v_i p(v_i)$$

bzw. für beliebige Funktion $f(v)$:

$$\langle f(v) \rangle = \overline{f(v)} = \sum_{i=1}^{M} f(v_i) p(v_i)$$

für zwei $f(v)$ und $g(v)$ gilt:

$$\langle f(v) + g(v) \rangle = \sum_{i=1}^{M} [f(v_i) + g(v_i)] p(v_i) = \sum_{i=1}^{M} f(v_i) p(v_i) + \sum_{i=1}^{M} g(v_i) p(v_i) = \langle f(v) \rangle + \langle g(v) \rangle$$

für Multiplikation mit einer Konstante c gilt:

$$\langle c f(v) \rangle = c \langle f(v) \rangle$$

Mittlere Abweichung und mittlere quadratische Abweichung

- Mittlere Abweichung des Wertes v_i vom Mittelwert: $\Delta v_i = v_i - \langle v \rangle$

$$\langle \Delta v \rangle = \sum_{i=1}^{M} (v_i - \langle v \rangle) p(v_i) = \underbrace{\sum_{i=1}^{M} v_i p(v_i)}_{= \langle v \rangle} - \langle v \rangle \underbrace{\sum_{i=1}^{M} p(v_i)}_{= 1} = 0$$

- Mittlere quadratische Abweichung: $\Delta v_i^2 = (v_i - \langle v \rangle)^2$

$$\langle \Delta v^2 \rangle = \langle (v - \langle v \rangle)^2 \rangle = \langle (v^2 - 2v\langle v \rangle + \langle v \rangle^2) \rangle \ = \langle v^2 \rangle - 2\langle v \rangle \cdot \langle v \rangle + \langle v \rangle^2$$

$$\langle \Delta v^2 \rangle = \sigma_v^2 = \langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 \ = \sum_{i=1}^{M} v_i^2 p(v_i) - \left(\sum_{i=1}^{M} v_i p(v_i) \right)^2 \ \geq 0$$

- Standardabweichung: $\sigma_v = \sqrt{\langle \Delta v^2 \rangle}$

Mittelwertberechnung für die 1-dimensionale Zufallsbewegung

$$P(n,n_R) = \frac{n!}{n_R!(n-n_R)!} p^{n_R} q^{n-n_R}$$

- Normierungsbedingung ist erfüllt:

$$\sum_{n_R=0}^{n} P(n,n_R) = \boxed{\sum_{n_R=0}^{n} \frac{n!}{n_R!(n-n_R)!} p^{n_R} q^{n-n_R} \quad = (p+q)^n} = 1$$

Binomischer Satz

- Mittelwertberechnung:

$$\langle n_R \rangle = \sum_{n_R=0}^{n} n_R P(n,n_R) = \sum_{n_R=0}^{n} n_R \binom{n}{n_R} p^{n_R} q^{n-n_R}$$

wir benutzen folgenden Zusammenhang um die Berechnung zu vereinfachen:

$$\frac{\partial}{\partial p}(p^{n_R}) = n_R p^{n_R-1} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{p\frac{\partial}{\partial p}(p^{n_R}) = n_R p^{n_R}}$$

Mittelwertberechnung für die 1-dimensionale Zufallsbewegung

$$\langle n_R \rangle = \sum_{n_R=0}^{n} \binom{n}{n_R} \underline{n_R\, p^{n_R}} q^{n-n_R} = \sum_{n_R=0}^{n} \binom{n}{n_R} \underline{\left(p \frac{\partial}{\partial p} p^{n_R} \right)} q^{n-n_R}$$

$$= p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n_R=0}^{n} \binom{n}{n_R} p^{n_R} q^{n-n_R} = p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^n$$

$$= np(p+q)^{n-1} \quad = np(p+q)^{n-1} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\langle n_R \rangle = n \cdot p}$$

Anzahl der Schritte

Wahrscheinlichkeit Schritt nach rechts

Wegen $\langle n \rangle = \langle n_R \rangle + \langle n_L \rangle = n$ gilt $\langle n_L \rangle = n - np = n(1-p) = n \cdot q$

Mittlere quadratische Abweichung für die 1-dimensionale Zufallsbewegung

$$\sigma_{n_R}^2 = \langle n_R^2 \rangle - \langle n_R \rangle^2$$

bereits berechnet

Wir benutzen wieder den „Ableitungstrick" diesmal aber eine Ableitung mehr:

$$n_R p^{n_R} = p\frac{\partial}{\partial p}(p^{n_R}) \quad \rightarrow \quad n_R^2 p^{n_R} = \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)\left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)(p^{n_R}) = \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)^2 p^{n_R}$$

Differential-operator

$$\langle n_R^2 \rangle = \sum_{n_R=0}^{n} \binom{n}{n_R} n_R^2\, p^{n_R} q^{n-n_R} = \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)^2 \sum_{n_R=0}^{n} \binom{n}{n_R} p^{n_R} q^{n-n_R}$$

$$= \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)^2 (p+q)^n = p\frac{\partial}{\partial p}\left[pn(p+q)^{n-1}\right]$$

$$= p\left[m(p+q)^{n-1} + pn(n-1)(p+q)^{n-2}\right] \quad \rightarrow \quad \boxed{\langle n_R^2 \rangle = p\left[n + pn(n-1)\right]}$$

Mittlere quadratische Abweichung für die 1-dimensionale Zufallsbewegung

$$\sigma_{n_R}^2 = \langle n_R^2 \rangle - \langle n_R \rangle^2 = pn + p^2 n(n-1) - (pn)^2$$

$$= pn - p^2 n = pn(1-p) \quad \Rightarrow \quad \boxed{\sigma_{n_R}^2 = npq}$$

Relative Standardabweichung: $\dfrac{\sigma_{n_R}}{\langle n_R \rangle} = \dfrac{\sqrt{npq}}{np} = \sqrt{\dfrac{q}{p}} \cdot \dfrac{1}{\sqrt{n}}$

Für $p = q = 1/2:$ $\quad \dfrac{\sigma_{n_R}}{\langle n_R \rangle} = \dfrac{1}{\sqrt{n}}$

Für $n \approx 6 \cdot 10^{23} \approx 10^{24}$ $\Rightarrow$ $\sqrt{n} \approx 10^{12}$ $\Rightarrow$ $\dfrac{\sigma}{n} = \dfrac{1}{\sqrt{n}} \approx 10^{-12}$

Zentral für Statistische Physik: Relative Bedeutung von Fluktuation in makroskopischen Systemen ist verschwindend gering

Mittlere quadratische Abweichung bei m als Variable

$$P(n,m) = \frac{n!}{\left(\frac{n+m}{2}\right)!\left(\frac{n-m}{2}\right)!} p^{\left(\frac{n+m}{2}\right)} q^{\left(\frac{n-m}{2}\right)} \qquad m = n_R - n_L = 2n_R - n$$

$$\langle m \rangle = 2\langle n_R \rangle - n = 2np - n$$

$$\langle m \rangle^2 = (2\langle n_R \rangle - n)^2 = (2np - n)^2$$

$$\langle m^2 \rangle = 4\langle n_R^2 \rangle - 4\langle n_R \rangle n + n^2$$

$$\sigma_m^2 = \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 = \underbrace{4\langle n_R^2 \rangle - 4\langle n_R \rangle n + n^2}_{\langle m^2 \rangle} \underbrace{-4\langle n_R \rangle^2 + 4\langle n_R \rangle n - n^2}_{-\langle m \rangle^2} = 4npq$$

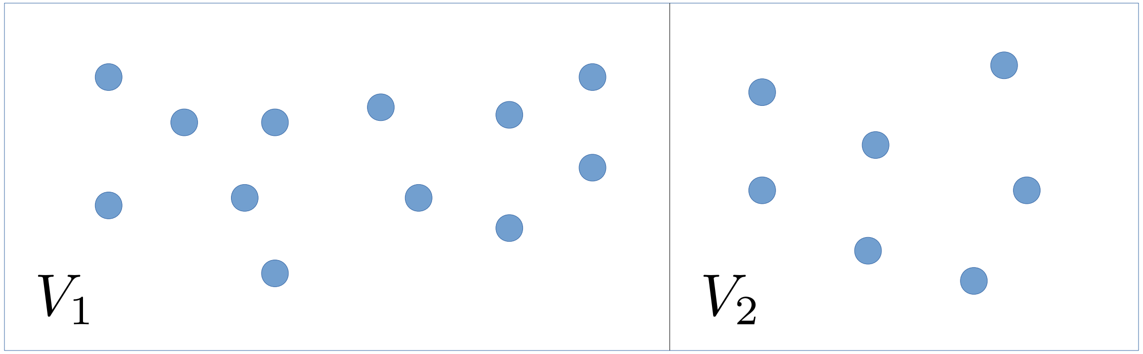
Für $p = q = 1/2:$ $\Rightarrow$ $\sigma_m^2 = n$ $\Rightarrow$ $\dfrac{\sigma_m}{n} = \dfrac{1}{\sqrt{n}}$

relative Breite der Verteilung

Ein anderes Beispiel der Binomialverteilung

Das Problem der Zufallsbewegung ist mathematisch identisch mit dem Problem einer unabhängiger Aufteilung von n Teilchen auf zwei Volumina V_1 und V_2:

$$V_1 + V_2 = V$$



Wahrscheinlichkeit ein bestimmtes Teilchen in einem der Volumina anzutreffen:

$$p = \frac{V_1}{V} \qquad q = \frac{V_2}{V} \qquad p + q = \frac{V_1 + V_2}{V} = 1$$

Ein anderes Beispiel der Binomialverteilung

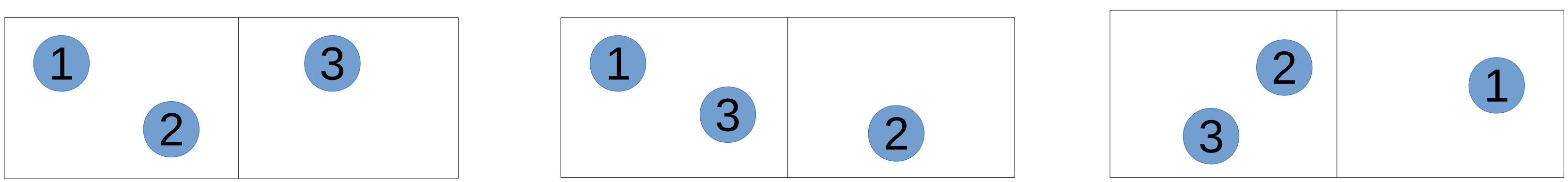
Wahrscheinlichkeit, n_1 bestimmte Teilchen (unterscheidbar) in V_1, die restlichen in V_2 anzutreffen:

$$w(n_1, n_2) = p^{n_1} q^{n-n_1}$$

Mikroskopische Zustände: Welche Teilchen befinden sich in welchem Volumenen?

Makroskopische Zustände: Wie viele Teilchen befinden sich in den verschiedenen Volumina?

n=3



Drei unterschiedliche Mikrozustände aber der gleiche Makrozustand. Die Berechnung der Anzahl der Mikrozustände ist analog zur Zufalls-bewegung. Wir erhalten also:

$$P(n_1, n_2) = \frac{n!}{n_1!\, n_2!} p^{n_1} q^{n_2}$$