Theoretische Biophysik
-
Statistische Physik

4. Vorlesung

Pawel Romanczuk
Wintersemester 2018

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

Zusammenfassung letzte VL

- 1-dimensionale, diskrete Zufallsbewegung
- Wahrscheinlichkeiten und Multiplizität von Ereignissen (Schrittkonfigurationen)
- Binomialverteilung
- Mittelwert und mittlere quadratische Abweichung

Stirling'sche Formel

- In vielen Problem der statistischen Physik spielen Fakultäten *n!* eine wichtige Rolle (→ Multiplizität verschiedener mikroskopischer Zustände)
- Problem: Diese sind unpraktisch zum rechnen für $n>>1$ bzw. für sehr große $n \sim 10^{23}$ sogar unmöglich zu berechnen.
- Hier bietet die so genannte Stirling'sche Formel eine sehr gute Näherung.

Wir betrachten erst mal paar Umformungen:

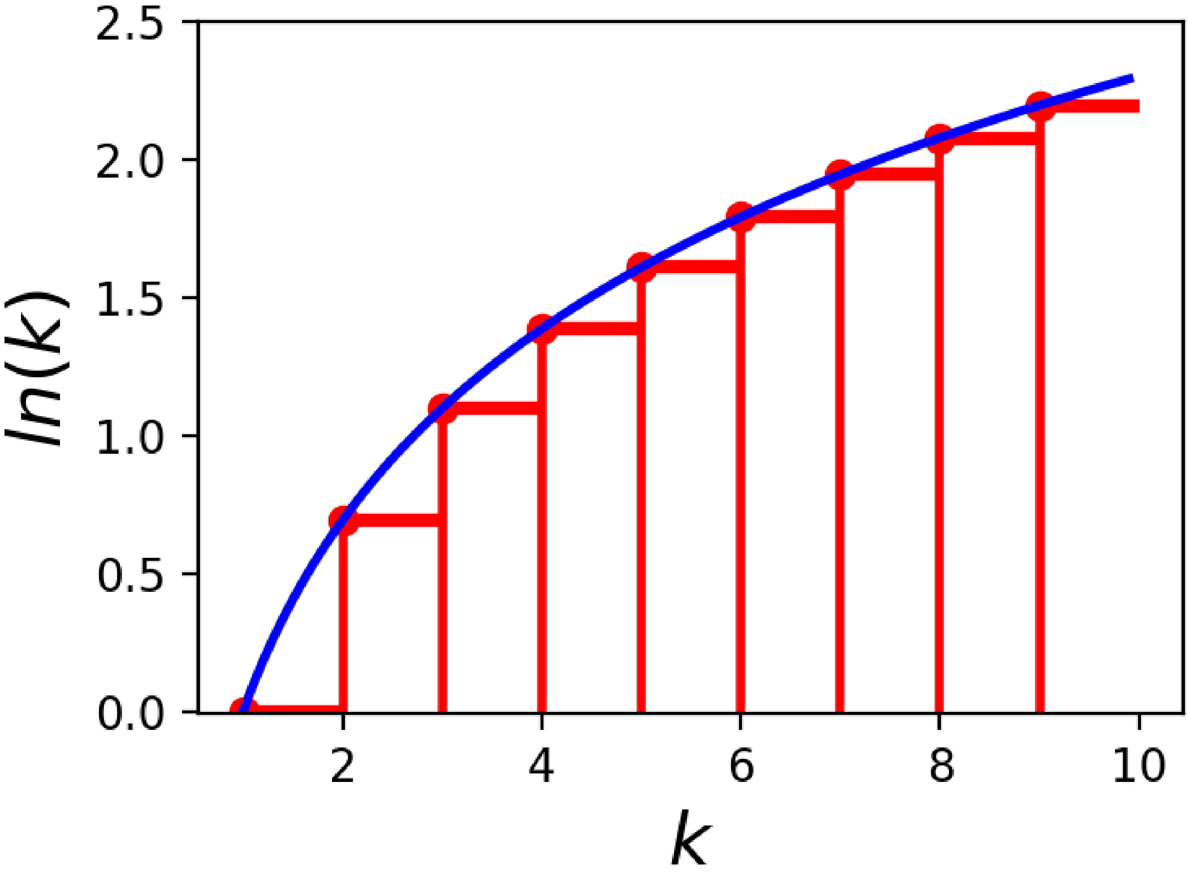
$$n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \ldots (n-1) \cdot n \; = e^{\ln 1} \cdot e^{\ln 2} \cdot \ldots e^{\ln (n-1)} \cdot e^{\ln n} = \exp\left(\sum_{k=1}^{n} \ln k\right)$$

$$\ln n! = \sum_{k=1}^{n} \ln k$$

Stirling'sche Formel - Herleitung

$$\ln(n!) = \sum_{k=1}^{n} \ln k$$

→ Fläche der Rechtecke unter der *ln(k)*-Kurve



→ **Approximation durch das Integral von *ln(k)*!**

Stirling'sche Formel - Herleitung

$$\sum_{k=1}^{n} \ln k = \sum_{k=1}^{n} \ln k \Delta x \quad \text{mit} \quad \Delta x = 1$$

$$\sum_{k=1}^{n} \ln k \Delta x \approx \int_{1}^{n} \ln(x) dx = \Big[x \ln x - x\Big]_{1}^{n}$$

$$= n \ln n - n - \underline{1}$$

kann für große n vernachlässigt werden

$$\sum_{k=1}^{n} \ln k \approx n \ln n - n$$

$$\boxed{\ln n! \approx n \ln n - n}$$

Stirling'sche Formel

Stirling’sche Formel

Es gilt also: $$n! \approx \exp(n \ln n - n) = e^{n \ln n} e^{-n}$$
$$= n^n e^{-n} = \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

Man kann noch eine genauere Abschätzung machen:

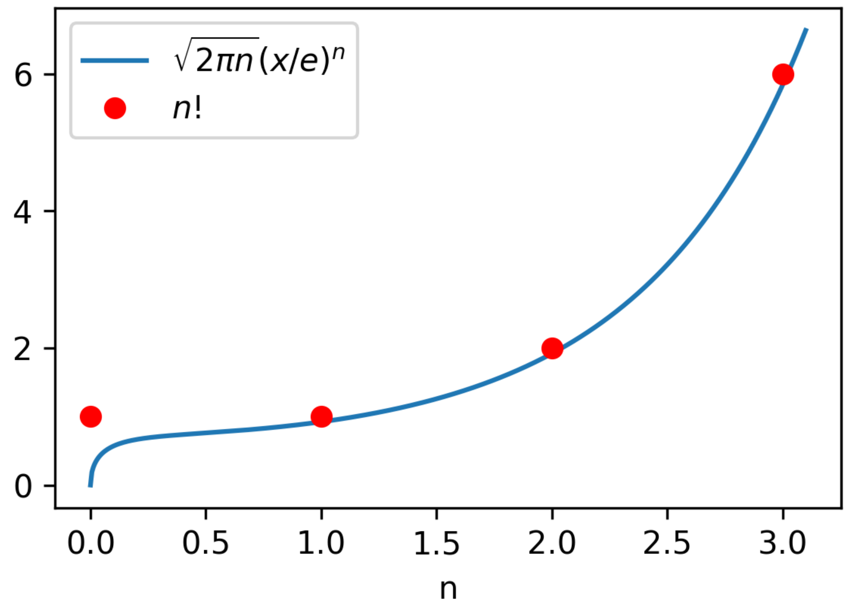
$$\boxed{n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n}}$$

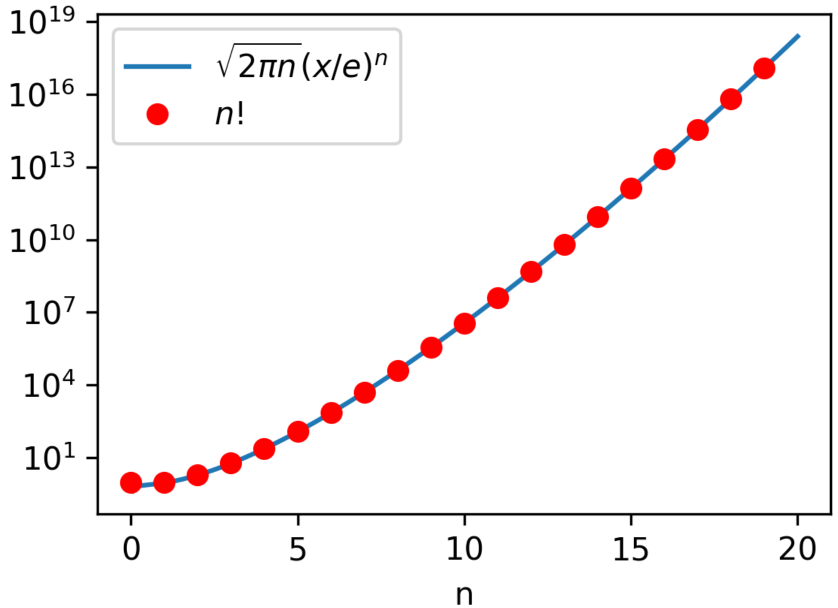
„Stirling‘sche Formel 2.0“

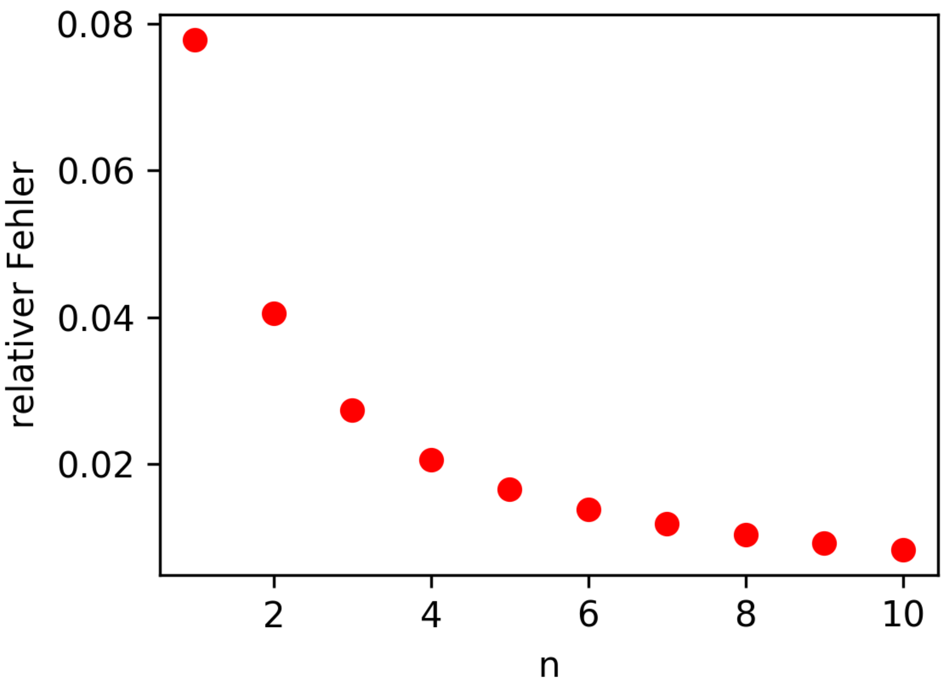
Diese konvergiert für große n sogar exakt auf $n!$:

$$\lim_{n\to\infty} \frac{n!}{\left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n}} = 1$$

Stirling'sche Näherung







Für $n>8$ liegt der relative Fehler bereits unter einem 1%.

Stirling'sche Näherung und Entropie

Kleine Exkursion/Vorgriff auf die Entropie („Maß der Unordnung"):

Entropie eines Makrozustands: $$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

p_i - Wahrscheinlichkeit des i-ten Mikrozustands (Realisierung).

Beispiel: Aufteilung von n-Teilchen auf zwei Volumina (letzte Vorlesung)

Die Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustands für den Makrozustand „i Teilchen in Volumen 1":

$$p_i = const. = \frac{1}{Z(n_1 = i, n)} = \frac{n_1! n_2!}{n!}$$

→ um Entropien zu berechnen, ist es oft nötig folgende Ausdrücke zu berechnen:

$$\ln n! \approx \ln\left[\left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n}\right] = n\ln(n^n) - ln(e^n) + \ln\left(\sqrt{2\pi n}\right)$$

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

Von der Binomialverteilung zur Poissonverteilung

- Der Ausgangspunkt ist wieder die Binomialverteilung:

$$P(k,n) = \binom{n}{k} p^k q^{n-k}$$

- k die Anzahl von Ereignissen die mit Wahrscheinlichkeit p eintreten, bei einer Gesamtanzahl n von Versuchen.

- Wir erinnern uns (letzte VL): $\langle k \rangle = pn$

- Nun schauen wir uns folgenden Grenzfall an:

$$n \to \infty, \; p \to 0$$

so dass: $\langle k \rangle \to k_0$ ⇒ $p = \frac{k_0}{n}$

Herleitung Poissonverteilung

Es folgt also:

$$P(k,n) = \frac{n!}{k!(n-k)!} \overbrace{\left(\frac{k_0}{n}\right)^k}^{p^k} \overbrace{\left(1-\frac{k_0}{n}\right)^{n-k}}^{q^{n-k}}$$

$$= \frac{n!}{k!(n-k)!} \left(\frac{k_0}{n}\right)^k \underbrace{\left(1-\frac{k_0}{n}\right)^{n}}_{e^{-k_0}} \underbrace{\left(1-\frac{k_0}{n}\right)^{-k}}_{1}$$

Es gilt: $$\lim_{n\to\infty}\left(1-\frac{x}{n}\right)^n = e^{-x} \qquad \lim_{n\to\infty}\left(1-\frac{x}{n}\right)^{-k} = 1$$

$$P(k,n) = \frac{n!}{k!(n-k)!} \left(\frac{k_0}{n}\right)^k e^{-k_0}$$

Herleitung Poissonverteilung

$$P(k,n) = \frac{n!}{k!(n-k)!}\left(\frac{k_0}{n}\right)^k e^{-k_0}$$

$$P(k,n) = \frac{n!}{(n-k)!}\frac{1}{n^k}\frac{k_0^k}{k!}e^{-k_0}$$

$$\frac{n!}{(n-k)!}\frac{1}{n^k} = \frac{1\cdot 2\cdot 3\ldots(n-1)\cdot n}{1\cdot 2\cdot 3\ldots(n-k-1)(n-k)}\frac{1}{n^k}$$

$$= \frac{(n-k+1)(n-k+2)\ldots(n-1)n}{n\cdot n\ldots n\cdot n} \quad \text{jeweils } k \text{ Faktoren}$$

$$= 1\cdot\underbrace{\left(1-\frac{1}{n}\right)}_{=1}\underbrace{\left(1-\frac{2}{n}\right)}_{=1}\ldots\underbrace{\left(1-\frac{k-1}{n}\right)}_{=1} = 1$$

$n \to \infty$

Poissonverteilung

Am Ende erhalten wir die sogenannte Poissonverteilung:

$$\boxed{P(k, k_0) = \frac{k_0^k}{k!} e^{-k_0}}$$

Ist die Verteilung normiert?

$$\sum_{k=0}^{\infty} P(k, k_0) = e^{-k_0} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{k_0^k}{k!}$$

Erinnerung: $\sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = e^x$

$$= e^{-k_0} e^{k_0} = 1$$

JA!

Erwartungswert der Poissonverteilung

$$\langle k \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} k P(k, k_0) = e^{-k_0} \sum_{k=0}^{\infty} k \frac{k_0^k}{k!}$$

$$= e^{-k_0} \sum_{k=0}^{\infty} k_0 \frac{\partial}{\partial k_0} \frac{k_0^k}{k!}$$

Erinnerung:

$$k_0 \frac{\partial}{\partial k_0} (k_0^k) = k k_0^k$$

$$= e^{-k_0} k_0 \frac{\partial}{\partial k_0} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{k_0^k}{k!}$$

$$= e^{-k_0} k_0 \frac{\partial}{\partial k_0} e^{k_0} \quad = e^{-k_0} k_0 e^{k_0}$$

Es gilt also: $\boxed{\langle k \rangle = k_0}$

Quadratische Abweichung $\sigma_k^2 = \langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2$

$$\langle k^2 \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} k^2 P(k, k_0) = e^{-k_0} \sum_{k=0}^{\infty} k^2 \frac{k_0^k}{k!}$$

$$= e^{-k_0} \left(k_0 \frac{\partial}{\partial k_0} \right) \left(k_0 \frac{\partial}{\partial k_0} \right) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{k_0^k}{k!}$$

$$= e^{-k_0} \left(k_0 \frac{\partial}{\partial k_0} \right) \left(k_0 \frac{\partial}{\partial k_0} \right) e^{k_0}$$

$$= e^{-k_0} \left(k_0 \frac{\partial}{\partial k_0} \right) k_0 e^{k_0}$$

$$= e^{-k_0} k_0 (1 + k_0) e^{k_0}$$

Erinnerung:

$$\left(k_0 \frac{\partial}{\partial k_0} \right) \left(k_0 \frac{\partial}{\partial k_0} \right) k_0^k = k^2 k_0^k$$

Es gilt also: $\langle k^2 \rangle = k_0 + k_0^2$ bzw. $\boxed{\sigma_k^2 = k_0}$ ➡ $\sigma_k = \sqrt{k_0}$

Mittlere quadratische Abweichung gleich dem Mittelwert!

Interpretation der Poissonverteilung

Am häufigsten wird die Poissonverteilung für die Beschreibung zeitlich ablaufender Prozesse benutzt.

Wir nehmen an wir haben ein Zeitintervall $T = n\Delta t$ und die Wahrscheinlichkeit für ein Ereignis in einem kleinen Zeitintervall Δt ist:

$$p = \lambda \Delta t$$

Es gilt:

$$\langle k \rangle = np = \frac{T}{\Delta t} \cdot \lambda \Delta t = \lambda T$$

Da k die Anzahl der Ereignisse ist, ist λ die Rate des Auftretens der Ereignisse, definiert über die mittlere Anzahl der Ereignisse über Zeit:

$$\lambda = \frac{k_0}{T}$$

Interpretation der Poissonverteilung

Wir können also die Poissonverteilung als Funktion der zeitlichen Variablen λ und T schreiben:

$$P(k,\lambda,T) = \frac{(\lambda T)^k}{k!} e^{-\lambda T}$$

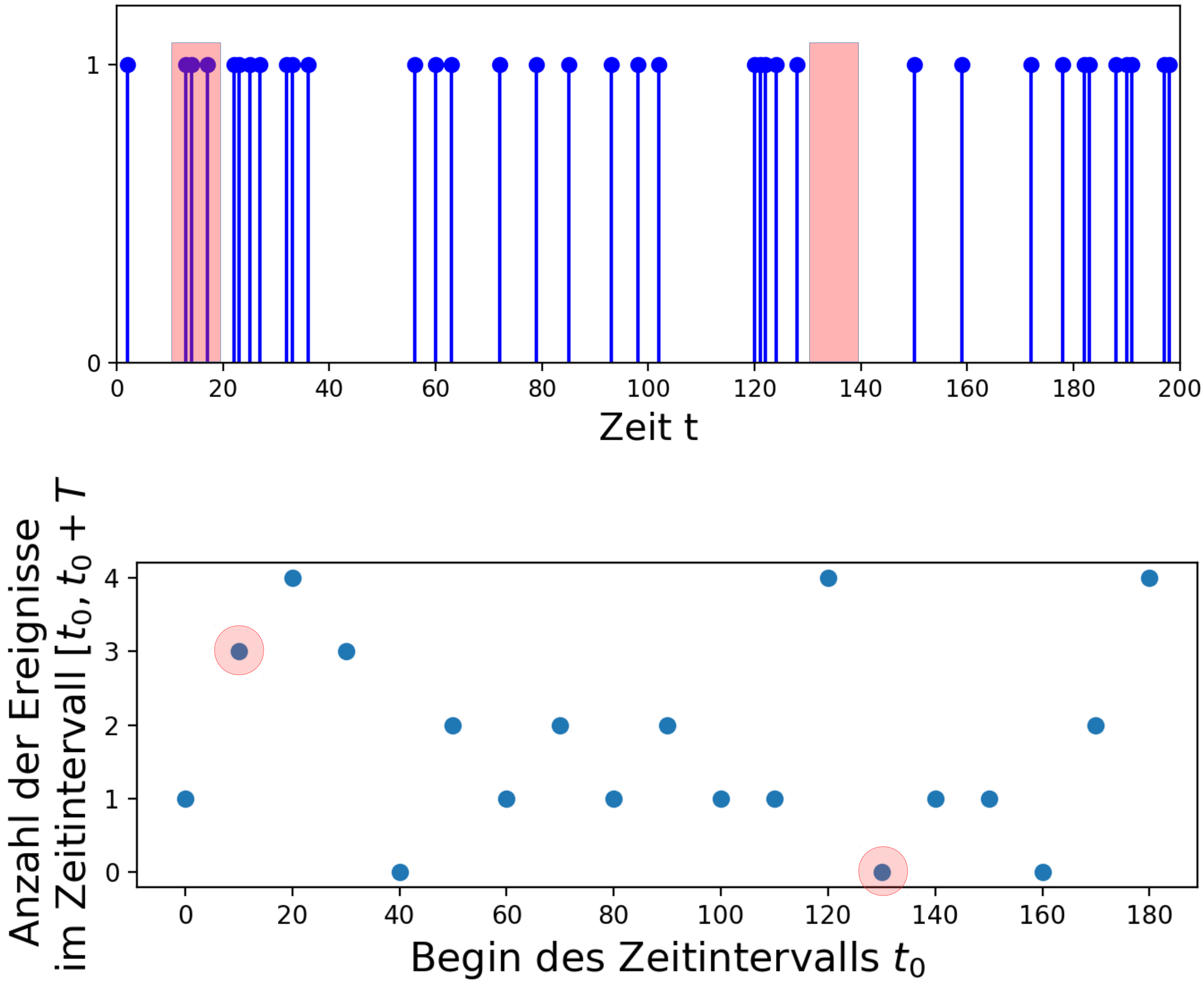
für den Mittelwert, gilt wie erwartet: $k_0 = \lambda T$

Häufig wird die Poissonverteilung nur für den „Spezialfall“ *T=1* angegeben (Zeitintervall ↔ Zeiteinheit), vorallem in mathematischer Literatur:

$$P(k,\lambda) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda}$$

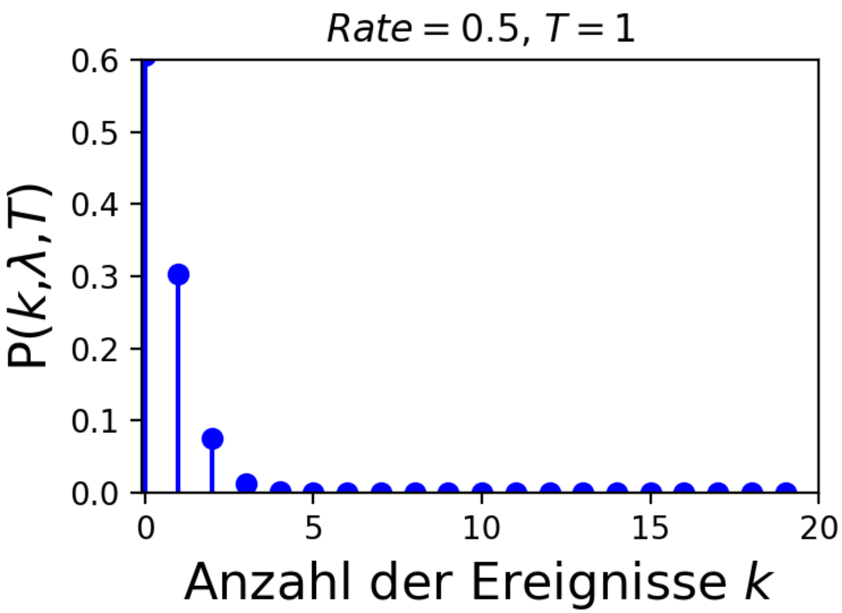
Der Parameter λ wird als „Ratenparameter“ bezeichnet, was verwirrend sein kann, da er in dieser Schreibweise dimensionslos ist.

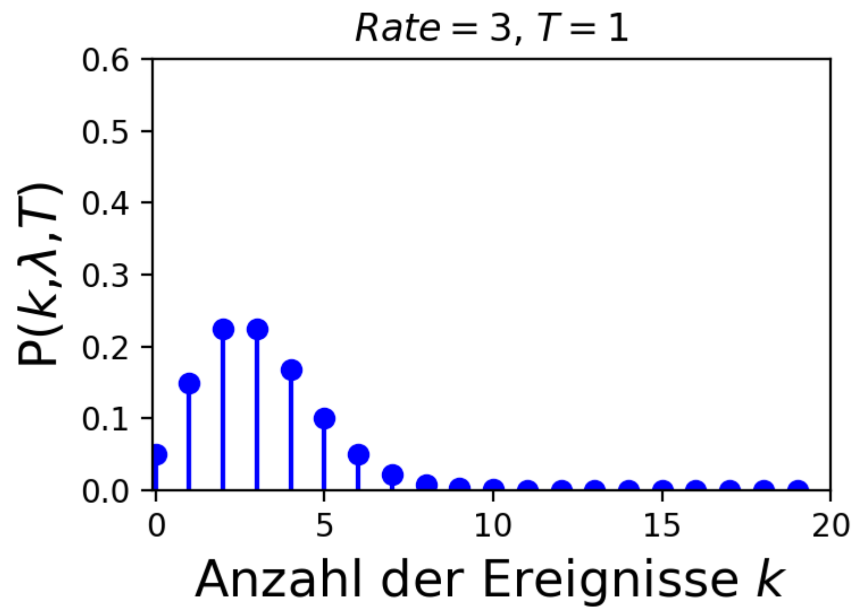
Veranschaulichung der Poissonverteilten Zufallszahlen

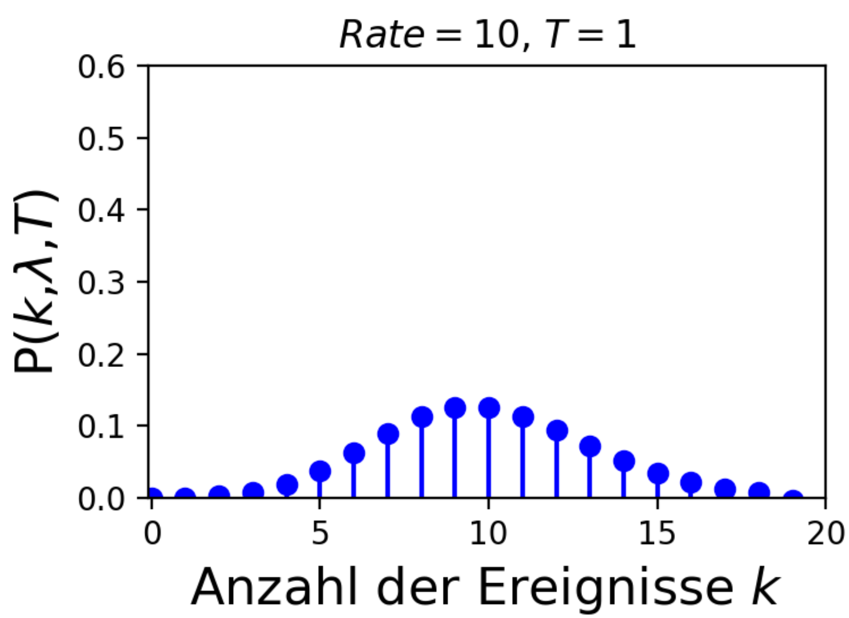


$$T = 10$$

Beispiele Poissonverteilung







Von der Binomialverteilung zur Normalverteilung

Wenn wir die Binomialverteilung $$P(k,n) = \binom{n}{k} p^k q^{n-k}$$

für große n betrachten so stellen wir fest, dass sich die Form sehr ähnelt.

Der Mittelwert ist bekanntlich $\langle k \rangle = pn = \mu$

und die breite der Verteilung ist gegeben durch die Standardabweichung:

$$\sigma = \sqrt{\langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2} = \sqrt{pqn}$$

Nun konstruieren wir eine neue Variable:

$$z = \frac{k - \mu}{\sigma}$$

Von der Binomialverteilung zur Normalverteilung

Für diese Variable $$z = \frac{k-\mu}{\sigma}$$

gilt also $$\langle z \rangle = 0$$

desweiteren gilt: $$\langle z^2 \rangle = \frac{\langle (k-\mu)^2 \rangle}{\sigma^2} = \frac{\langle k^2 \rangle - 2\langle k \rangle \mu + \mu^2}{\sigma^2}$$

$$= \frac{\langle k^2 \rangle - 2\langle k \rangle^2}{\sigma^2} = 1$$

Wie es sich raus stellt, aus Gründen die wir später kennen lernen, ist die Verteilung von z durch die **Normalverteilung** gegeben

$$p(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-z^2/2}$$

Poisson-Prozess - Wartezeiten zwischen zwei Ereignissen

Wir kennen die Verteilung der Anzahl der Ereignisse, aber wie ist die Verteilung der Zeiten zwischen zwei Ereignissen?

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zeitintervalle τ zwischen zwei Ereignissen ist gegeben durch das Produkt von

- der Wahrscheinlichkeit, dass bis τ kein Ereignis statt gefunden hat (k=0)
- der Wahrscheinlichkeit dass im kleinen Intervall Δt ein Ereignis stattfindet:

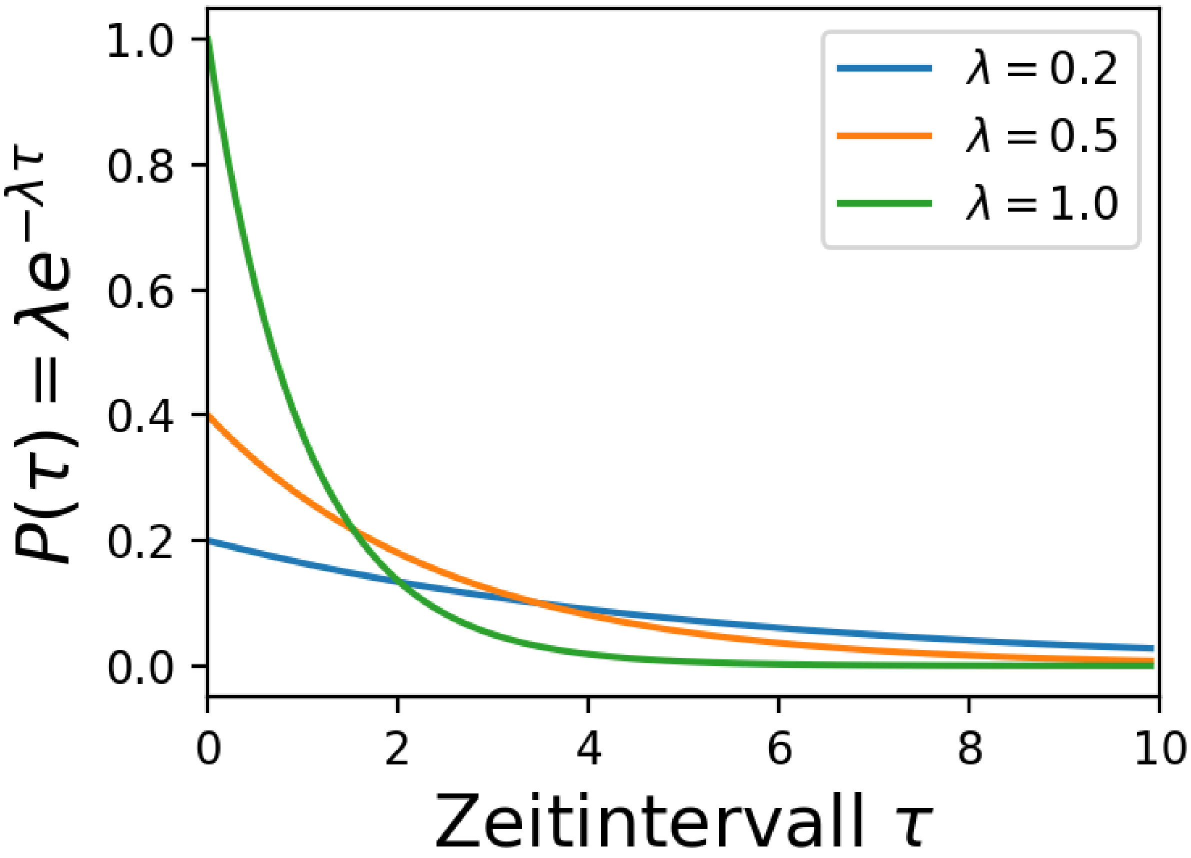
$$P(\tau + \Delta t) = P(\tau)\Delta t \quad = \boxed{\frac{(\lambda\tau)^0}{0!}e^{-\lambda\tau}} \cdot \boxed{\lambda\Delta t}$$

$$\boxed{P(\tau) = \lambda e^{-\lambda\tau}}$$

Exponentialverteilung

Exponentialverteilung

$$P(\tau) = \lambda e^{-\lambda\tau} \qquad \langle\tau\rangle = \frac{1}{\lambda} \qquad \sigma^2 = \frac{1}{\lambda^2} \quad \Rightarrow \quad \sigma = \frac{1}{\lambda}$$



Charakteristische Funktion

Für eine beliebige kontinuierliche Verteilung muss gelten:

$$P(x) \geq 0 \quad \text{und} \quad \int P(x)dx = 1$$

Erinnerung: $$\langle x^n \rangle = \int x^n p(x)dx$$ → **Momente der Verteilung** *p(x)*

bzw. allgemein: $$\langle f(x) \rangle = \int f(x)p(x)dx$$

Wir definieren nun die folgende Funktion:

$$\boxed{\Phi(\varphi) = \left\langle e^{i\varphi x} \right\rangle = \int e^{i\varphi x} p(x)dx}$$

Dies ist die sogenannte **charakteristische Funktion**, die besonders interessante Eigenschaften hat.

$(i \text{ - imaginäres Element} \rightarrow i^2 = -1)$

Eigenschaften der Charakteristischen Funktion

$$\Phi(\varphi) = \langle e^{i\varphi x} \rangle = \int e^{i\varphi x} p(x) dx$$

Es gilt also

$$\Phi(0) = 1$$

Desweiteren:

$$\frac{d\Phi(\varphi)}{d\varphi}\bigg|_{\varphi=0} = \int (ix) e^{i\varphi x} p(x) dx \bigg|_{\varphi=0}$$

$$= i\langle x \rangle$$

bzw. allgemein:

$$\boxed{\langle x^n \rangle = \frac{1}{i^n} \frac{d^n \Phi(\varphi)}{d\varphi^n}\bigg|_{\varphi=0}}$$

Das heißt aus der n-ten Ableitung erhalten wir das n-te Moment der Verteilung.

Beispiel Exponentialverteilung

$$P(x,\lambda) = \lambda e^{-\lambda x}$$

$$\Phi(\varphi) = \int_0^\infty e^{i\varphi x} \lambda e^{-\lambda x} dx \quad = \lambda \int_0^\infty e^{(i\varphi - \lambda)x} dx \; = \lambda \left[\frac{1}{i\varphi - \lambda} e^{(i\varphi-\lambda)x} \right]_0^\infty$$

$$\boxed{\Phi(\varphi) = \frac{\lambda}{\lambda - i\varphi}}$$

Momente:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{i} \frac{d\Phi(\varphi)}{d\varphi}\Big|_{\varphi=0} \quad = \frac{i}{i} \frac{\lambda}{(\lambda - i\varphi)^2}\Big|_{\varphi=0} \quad = \frac{1}{\lambda}$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{i^2} \frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2}\Big|_{\varphi=0} \quad = \frac{2i^2}{i^2} \frac{\lambda}{(\lambda - i\varphi)^3}\Big|_{\varphi=0} = \frac{2}{\lambda^2}$$

$$\langle x^n \rangle = \frac{1}{i^n} \frac{d^n\Phi(\varphi)}{d\varphi^n}\Big|_{\varphi=0} \quad = \frac{n!\lambda}{(\lambda - i\varphi)^{(n+1)}}\Big|_{\varphi=0} = \frac{n!}{\lambda^n}$$

Eigenschaften der Charakteristischen Funktion

Die Taylorentwicklung der charakteristischen Funktion um $k=0$:

$$\Phi(\varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\varphi^n}{n!} \frac{d^n \Phi(\varphi)}{d\varphi^n}\Bigg|_{\varphi=0} \quad \Rightarrow \quad \Phi(\varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n \varphi^n}{n!} \langle x^n \rangle$$

Die Momente der Verteilung $p(x)$ definieren die Taylorkoeffizienten der charakteristischen Funktion → „momenten-generierende“ Funktion.

Die Definition der C.F. $\Phi(\varphi) = \int e^{i\varphi x} p(x) dx$ entspricht der Fourier-Transformation der Wahrscheinlichkeitsverteilung.

Das heißt aus der Rücktransformation erhalten wir wieder die ursprüngliche Verteilung:

$$p(x) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\varphi x} \Phi(\varphi) d\varphi$$

Wenn wir alle Momente kennen, dann kennen wir die Verteilung!

Nützliche Eigenschaften der C.F.

1. Nullpunktverschiebung und Multiplikation mit einer Konstante

Die Verteilung einer Zufallsvariable x besitzt die C.F. $\Phi(\varphi)$

Dann besitzt die Verteilung $y=ax+b$ die C.F.: $\Theta(\varphi) = e^{ib\varphi}\Phi(a\varphi)$

2. Addition unabhängiger Zufallsvariablen

Seien x_1 und x_2 unabhängige Zufallsvariablen deren Verteilungen die C.F. $\Phi_1(\varphi)$ und $\Phi_2(\varphi)$ haben.

Dann ist die C.F. der Verteilung der Variable $y=x_1+x_2$:

$$\Phi(\varphi) = \Phi_1(\varphi)\Phi_2(\varphi)$$

→ Wir können Momente Berechnen ohne die Verteilung zu kennen.