

Theoretische Biophysik

-

Statistische Physik

6. Vorlesung

Pawel Romanczuk
Wintersemester 2018

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

Zusammenfassung letzte VL

- (zentrale) Momente & Kumulanten
- Fourier-Transformation und δ -Distribution
- Transformation von Zufallsvariablen
- Gauss'sche Verteilung als Grenzverteilung bei großen Zahlen.

Beispiel 1 - "Gas in der Box"

- Wir nutzen die frei verfügbare Simulationsumgebung Netlogo um paar "Simulationsexperimente" durchzuführen.
- Alle Beispiele sind in der Basisinstallation von NetLogo enthalten.
- Erstes Beispiel: Teilchen in einer geschlossenen Box mit einem unveränderlichen Volumen. Die Teilchen sind harte Kugeln die durch elastische Stöße mit der Wand und anderen Teilchen interagieren.
- Die Energie eines Teilchens hängt nur von der kinetischen Energie des Teilchens ab.
- Wir schauen uns einmal nicht-interagierende Teilchen (nur Stöße mit Wand) und dann mit Teilchen-Teilchen Stößen.

Beispiel 2 - “Gas in der Box mit Gravitation”

- Wie im ersten Beispiel: Teilchen in einer geschlossenen Box mit einem unveränderlichen Volumen. Die Teilchen sind harte Kugeln die durch elastische Stöße mit der Wand und anderen Teilchen interagieren, allerdings gibt es zusätzlich Gravitation.
- Die Energie eines Teilchens ist gegeben durch die Summe der kinetischen und der potentiellen Energie des Teilchens.
- Auch hier schauen wir uns zuerst nicht-interagierende Teilchen (nur Stöße mit Wand) an und dann das System mit Teilchen-Teilchen Wechselwirkung.

Beispiel 1 und 2 - Beobachtungen

- Ohne Interaktionen haben wir unabhängige Teilchen; Trajektorien einfach aus den einfachen Bewegungsregeln abgeleitet werden können.
- Sobald wir Interaktionen haben (auch sehr einfache) wird es bei großen N praktisch unmöglich einzelne Trajektorien vorherzusagen.
- Die Dichte konvergiert in einen quasi-stationären Zustand in dem die lokale Konzentration näherungsweise konstant ist.
- Jedes Teilchen ändert seine Energie permanent durch Kollisionen, jedoch scheint sich nach einer gewissen Zeit eine stationäre Verteilung der Energien einzustellen, die näherungsweise exponentiell aussieht.
- Das gleiche gilt für die Geschwindigkeiten, allerdings mit einer anderen Verteilung, mit einem Maximum bei $v > 0$.
- Obwohl wir permanente „mikroskopische“ Dynamik haben, scheinen die „makroskopischen“ Eigenschaften, wie z.B. die mittlere Energie pro Teilchen, Anteil schneller und langsamer Teilchen etc., sich nur am Anfang signifikant zu ändern und dann bleiben sie näherungsweise konstant.

Beispiel 3 - “Zwei Gase”

- Wir betrachten zwei Arten von Teilchen in einer geteilten Box mit einem unveränderlichen Gesamtvolumen.
- Die verschiedenen Teilchenarten sind zuerst getrennt in verschiedenen Hälften der Box.
- Nach einer gewissen Zeit wird eine Öffnung in der Trennwand aufgemacht.
- Die Teilchen interagieren wieder über elastische Stöße

Beispiel 3 - Beobachtungen

- Teilchen der verschiedenen Sorten wechseln die Seiten, bis eventuell ein Gleichgewicht erreicht wird.
- Die hochenergetischen Teilchen verlieren Energie und die niedrigenergetischen Teilchen gewinnen an (kinetischer) Energie in dem sie deutlich schneller werden.
- Die mittlere Energie der zwei Teilchensorten gleicht sich an, aber nicht die mittlere Geschwindigkeit. Weshalb?
- Makroskopischen Eigenschaften (z.B. mittlere Energien, Verteilung der Teilchen im System) brauchen eine gewisse Zeit bevor sie den stationären Zustand erreichen (Relaxation)

Beispiel 4 aus der Biologie: Einfaches Räuber-Beute Modell

- Wir betrachten ein einfaches Räuber-Beute Modell mit Hasen (Räuber R) und Gras (Beute, B)
- Die Hasen gewinnen Energie in dem sie Gras essen
- Bei hinreichend hohem Energie-Level, reproduzieren sich die Hasen.
- Wenn Sie nicht genug Energie sammeln, sterben sie.
- Gras wächst an zufälligen Orten mit der vorgegebenen Wachstumsrate.

Beispiel 4 - Beobachtungen

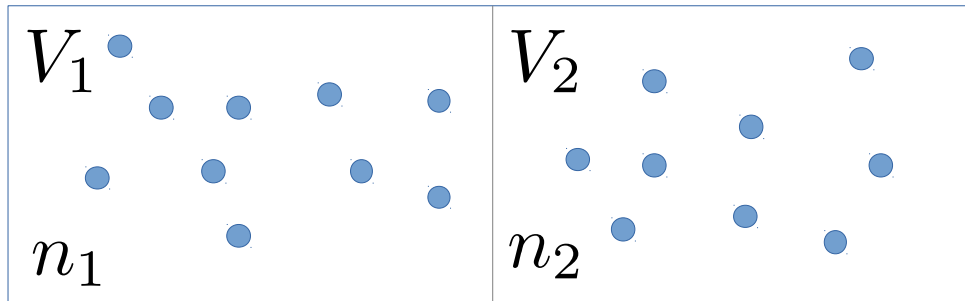
- Wichtig: Das System ist nicht im sogenannten thermischen Gleichgewicht! Es gibt keine lokale Balance der Energie.
- Auch hier scheint das System für viele Parameter nach kurzer Relaxation einen quasi-stationären, makroskopischen Zustand zu erreichen, bei dem die Populationen um einen wohl definierten mittleren Wert fluktuiert.
- Es gibt aber Parameterregime in denen die makroskopischen Variablen komplexeres Verhalten zeigen wie z.B. (stochastische) Oszillationen.
- Bei endlichen (kleinen) Systemen können große Fluktuationen zum Aussterben der Räuber führen → absorbierender Zustand. Das wird sehr unwahrscheinlich bei großen Systemen.
 - Systeme fern vom thermodynamischen Gleichgewicht (z.B. alles was lebt) zeigen im allgemeinen komplexeres Verhalten als Systeme im thermodyn. G.G.
 - Allerdings ist auch hier eine statistische Beschreibung, die auf Konzepten der stat. Physik der Gleichgewichtssysteme aufbaut, bzw. diese erweitert, möglich und liefert wichtige Einblicke.

Permutabilität

- Wie an den Beispielen gesehen können wir den makroskopischen Zustand eines Systems durch wenige makroskopische Zustandsgrößen definieren (z.B. Energie, Dichte oder Teilchenzahl, Temperatur, etc).
- Ein **Makrozustand** kann im allgemeinen durch viele unterschiedliche **Mikrozustände** realisiert werden (detaillierte Teilchenpositionen und Geschwindigkeiten).
- Wir betrachten nun Systeme in denen alle Mikrozustände mit **gleicher Wahrscheinlichkeit** auftreten.

Permutabilität

Beispiel: Verteilung von Gasmolekülen in einer Box → Makrozustand (n_1, n)



$$p = V_1/V \quad q = V_2/V \quad n_1 + n_2 = n$$

$$p + q = (V_1 + V_2)/V = 1$$

Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustands → konstant

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

Anzahl möglicher Mikrozustände zu (n_1, n)

Die Anzahl der möglichen Mikrozustände, die zu einem Makrozustand gehören nennt man **Permutabilität** (Bezeichnung W)

Da alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich sind, ist die Permutabilität eines Makrozustands proportional zu dessen Auftrittswahrscheinlichkeit.

Entropie

Boltzmann postulierte den folgenden Zusammenhang zwischen W und der Entropie S der phänomenologischen Thermodynamik (S als thermodynamisches Potential):

$$S = k \ln W$$

mit der Boltzmannkonstante $k = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Boltzmann Prinzip

Der Zustand maximaler Entropie wird durch die meisten Mikrozustände realisiert, und tritt somit mit der höchsten Wahrscheinlichkeit auf.

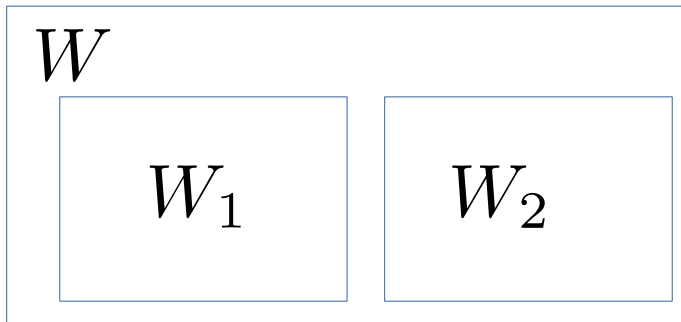
Phänomenologische Thermodynamik: Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts \leftrightarrow Zustand maximaler Entropie.

Boltzmann Prinzip: Begründung der Thermodynamik aus der statistisch-mikroskopischen Natur des Systems

Entropie

Die Entropie ist eine **extensive Größe** – sie ändert sich mit der Systemgröße.

Hierzu betrachten wir ein System mit Permutabilität W , welches aus zwei unabhängige Teilsystemen mit Permutabilitäten W_1 und W_2 besteht.



In dem System 1 kann sich ein Teilchen in einem von zwei Zuständen, A und B, befinden.

In dem System 2 kann sich ein Teilchen in einem von zwei Zuständen, X und Y, befinden.

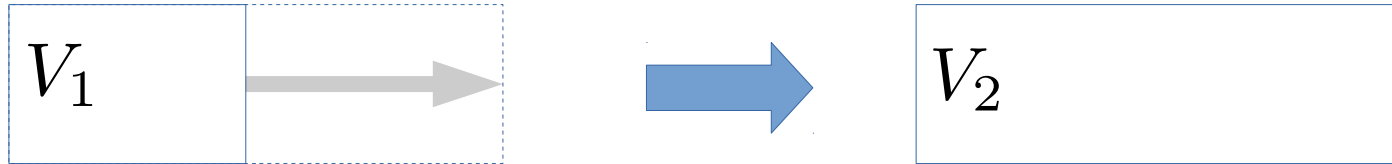
Für das Gesamtsystem gibt es also die folgenden möglichen Zustände: {AX, AY, BX, BY}, also $2 \cdot 2 = 4$ Möglichkeiten.

Allgemein: Die Anzahl der möglichen Mikrozustände multipliziert sich bei der „Addition“ zweier unabhängiger Teilsysteme: $W = W_1 \cdot W_2$

Die Entropie verhält sich allerdings additiv:

$$S = k \ln W = k \ln(W_1 W_2) = k \ln W_1 + k \ln W_2 = S_1 + S_2$$

Beispiel: Entropieänderung bei irreversibler Expansion



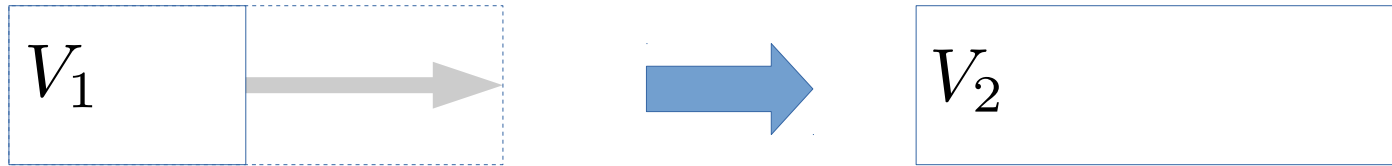
- Anzahl der möglichen Platzierung eines Teilchens in V_1 sei Z_1
- Anzahl der möglichen Platzierung eines Teilchens in V_2 :

$$Z_2 = Z_1 \frac{V_2}{V_1}$$

- Für N Teilchen: Zahl der möglichen Mikrozustände in V_1 ist gleich Z_1^N und in V_2 ist gleich Z_2^N

(Annahme: keine gegenseitige Verdrängung von Teilchen)

Beispiel: Entropieänderung bei irreversibler Expansion



Daraus erhalten wir für die Entropien :

$$S_1 = k \ln Z_1^N = Nk \ln Z_1$$

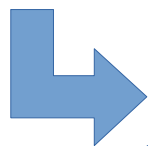
$$S_2 = Nk \ln Z_2 = Nk \ln \frac{V_2}{V_1} + Nk \ln Z_1$$

bzw. deren Differenz

$$\Delta S = S_2 - S_1 = kN \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Betrachten wir ein Mol des Gases: $N = N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$

dann erhalten wir mit der Gaskonstante $R = kN_A$



$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Übereinstimmung mit
phänomenologischer Thermodynamik!

Ensemble von Teilchen - Energieverteilung

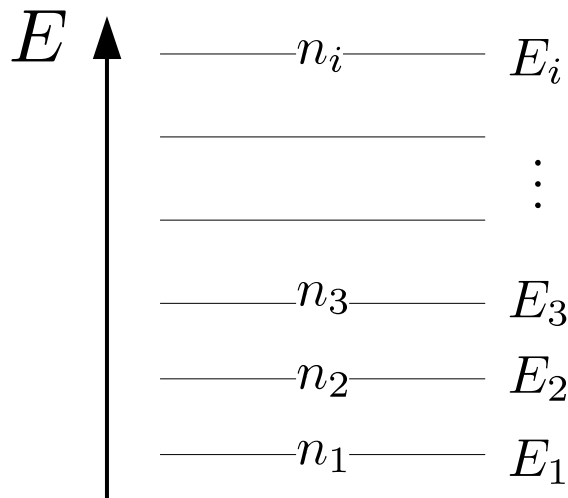
Wir betrachten N Teilchen in einem Volumen V die unterschiedliche Energien annehmen können.

Der Einfachheit halber nehmen wir an, dass die Energieniveaus diskret sind. Dies ist zum Beispiel in der Quantenmechanik oft der Fall, z.B. beim harmonischen Oszillator gilt für die Energieniveaus:

$$E_i = \hbar\omega \left(i + \frac{1}{2} \right)$$

Das System wird makroskopisch durch zwei Zustandsvariablen charakterisiert:

Gesamtteilchenzahl N , Gesamtenergie (innere Energie) U



$$N = \sum_i n_i = \text{const.}$$

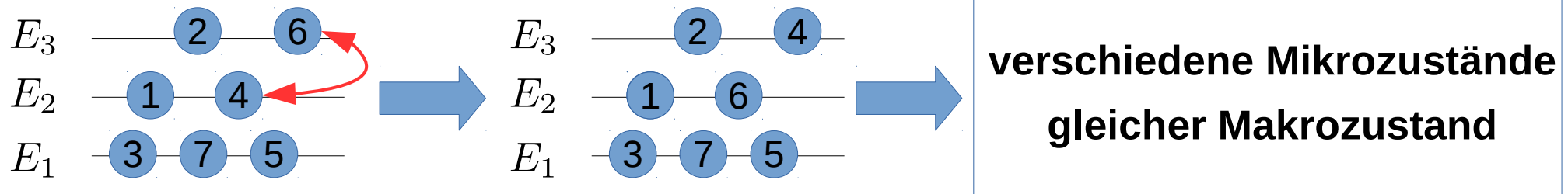
$$U = \sum_i n_i E_i = \text{const.}$$

Ensemble von Teilchen - Energieverteilung

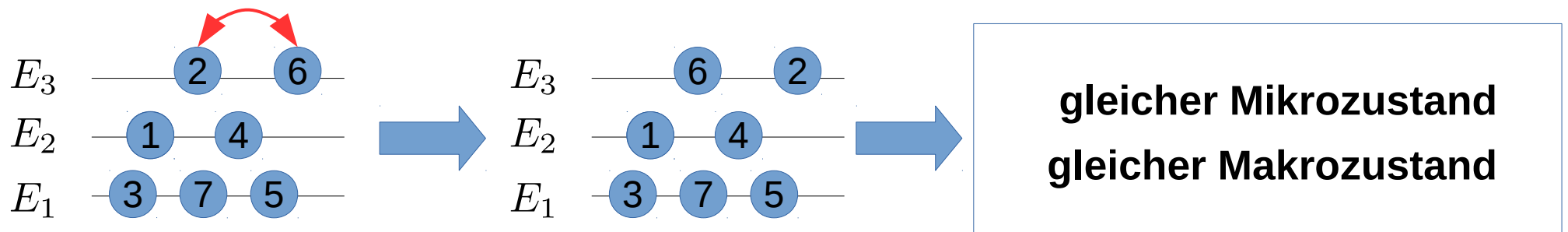
Die Makrozustände sind vollständig über die Besetzungszahlen n_i charakterisiert.

Für die Unterscheidung der Mikrozustände muss man wissen welches Teilchen $j=1,2,3,\dots,N$ sich auf welchem Energieniveau i befindet.

Vertauschung der Teilchen zwischen Energieniveaus:



Vertauschung der Teilchen innerhalb von Energieniveaus:



Permutabilität W

Für die Permutabilität W des Makrozustands mit den Besetzungszahlen $\{n_i\}$, die insgesamt m Energieniveaus besetzen erhalten wir:

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_m!}$$

Die $n_i!$ Faktoren im Nenner ergeben sich da Vertauschung innerhalb des Energieniveaus zu keiner Veränderung des Mikrozustands führen, und wir nur die unterschiedlichen Mikrozustände abzählen wollen.

$$\ln W = \ln N! - \ln \left(\prod_{i=1}^m n_i! \right) = \ln N! - \sum_{i=1}^m \ln (n_i!)$$

Mit der Stirling Formel: $\ln n! \approx n \ln n - n$ für die verschiedenen Fakultäten folgt:

$$\ln W = N \ln N - N - \sum_{i=1}^m n_i \ln n_i - n_i = N \ln N - N + \underbrace{\sum_{i=1}^m n_i}_{= N} - \sum_{i=1}^m n_i \ln n_i$$



$$\ln W = N \ln N - \sum_{i=1}^m n_i \ln n_i$$

Verteilung mit Maximaler Entropie

Entsprechend dem Boltzmann-Prinzip suchen wir den Makrozustand mit maximaler Entropie, d.h. die Kombination von Besetzungszahlen $\{n_i\}$ für die $\ln W$ maximal wird, unter der Nebenbedingung $N=\text{konstant}$ und $U=\text{konstant}$.

Bestimmung eines Extremums unter Nebenbedingungen über die Methode der Lagrange Multiplikatoren.

Suche Extremum (Maximum) von $(\ln W - \alpha N - \beta U)$ unter Variation von n_i , wobei α, β die sogenannten Lagrange-Multiplikatoren sind.

$$\begin{aligned} \longrightarrow 0 &= \frac{\partial}{\partial n_j} (\ln W - \alpha N - \beta U) && \text{mit } N = \sum_i n_i \text{ und } U = \sum_i n_i E_i \\ &= \frac{\partial}{\partial n_j} \left(N \ln N - N - \sum_i n_i \ln n_i - \alpha \sum_i n_i - \beta \sum_i n_i E_i \right) && \text{Ableitung lässt nur je einen Summanden über!} \\ &= -\ln n_j - 1 - \alpha - \beta E_j = -\ln n_j - \underbrace{(1 + \alpha)}_{= \alpha'} - \beta E_j \quad \longrightarrow \quad \ln n_j = -\alpha' - \beta E_j \end{aligned}$$

$$\longrightarrow \boxed{n_j = e^{-\alpha'} e^{-\beta E_j}}$$

Verteilung mit maximaler Entropie

Die beiden Lagrangemultipliker α, β werden über die beiden Nebenbedingungen festgelegt:

$$N = \sum_i n_i \quad U = \sum_i n_i E_i$$

Es gilt:

$$N = \sum_i n_i = e^{-\alpha'} \sum_i e^{-\beta E_i} \quad \longrightarrow \quad e^{-\alpha'} = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

Somit erhalten wir für die Besetzungszahlen:

$$n_j = \frac{N e^{-\beta E_j}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

Für die Wahrscheinlichkeiten Teilchen in bestimmten Energiezuständen zu beobachten erhalten wir:

$$p_j = \frac{n_j}{N} = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_j}$$

Boltzmann-Verteilung

Zustandssumme $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$

Bestimmung von β

Der Lagrange-Multiplikator β wird im Prinzip über die zweite Nebenbedingung festgelegt.

$$U = \sum_j n_j E_j = \frac{\sum_j N E_j e^{-\beta E_j}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

Leider ist diese Gleichung nichtlinear und nicht nach β auflösbar.

Allerdings kann man β aus einem Vergleich mit der phänomenologischen Thermodynamik erhalten in dem man die Gleichheit der statistischen Entropie S_{stat} und der phänomenologischen Entropie S_{ph} fordern.

Hierzu betrachtet man eine infinitesimale Zustandsänderung $U \rightarrow U + dU$ in einem geschlossenen System mit Energieaustausch aber ohne Austausch von Teilchen oder Änderungen des Volumen ($V=\text{konst.} \rightarrow$ keine Arbeitsleistung).

Aus der phänomenologischen Thermodynamik folgt:

$$dS_{ph} = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{dU}{T}$$

...und was gilt für dS_{stat} ?

→ nächste VL