

# **Theoretische Biophysik**

-

## **Statistische Physik**

7. Vorlesung

Pawel Romanczuk  
Wintersemester 2018

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

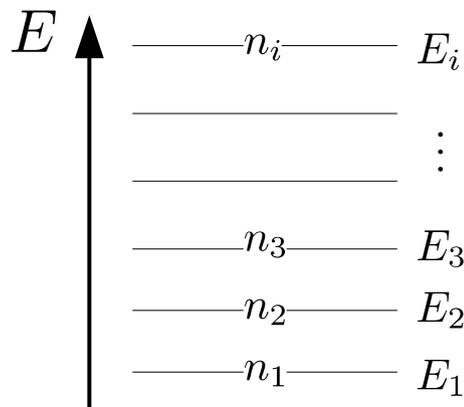
# Zusammenfassung letzte VL

- Simulationsexperimente
- Permutabilität und Entropie
- Boltzmann-Verteilung (beinahe – es fehlt noch  $\beta$  )

# Boltzmann-Verteilung als Verteilung mit maximaler Entropie

Ein System mit  $N$  Teilchen verteilt auf  $m$  diskrete Energieniveaus makroskopisch durch zwei Zustandsvariablen charakterisiert:

Gesamtteilchenzahl  $N$ , Gesamtenergie (innere Energie)  $U$



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

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

Die Entropie  $S = k \ln W$  wird durch die Boltzmannverteilung maximiert:

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

**Boltzmann-Verteilung**

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

# Bestimmung von $\beta$

Der Lagrange-Multiplikator  $\beta$  kann nicht einfach aus den Nebenbedingungen für die Gesamtenergie bestimmt werden.

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

Allerdings kann man es aus einem Vergleich mit der phänomenologischen Thermodynamik erhalten, indem wir die Gleichheit der statistischen Entropie  $S_{stat}$  und der phänomenologischen Entropie  $S_{ph}$  fordern.

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

Für die infinitesimale Entropieänderung folgt aus der phänomenologischen Thermodynamik:

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

# Änderung von $S_{stat}$

Die Gleichung

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

definiert einen Zusammenhang zwischen innere Energie und der Unbekannten  $\beta$

Damit gilt erst mal formal schreiben für die Zustandsänderung  $U \rightarrow U + dU$

$$\beta = \beta(U) \quad \longrightarrow \quad \beta \rightarrow \beta + d\beta$$

Allerdings gilt auch wegen (siehe letzte VL):

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

bzw.

$$\alpha' = \alpha'(\beta) \quad \longrightarrow \quad \alpha' \rightarrow \alpha' + d\alpha$$

Bei der Änderung  $dU$  der inneren Energie  $U$  verändert sich beides  $\alpha'$  und  $\beta$ . Allerdings hängt die Variation von  $\alpha'$  von  $\beta$  ab.

# Änderung von $S_{stat}$

Den Zusammenhang zwischen  $\alpha'$  von  $\beta$  bestimmen wir über die Bedingung der konstanten Teilchenzahl.

Aus  $dN = 0$  folgt  $d \ln N = 0$ , somit erhalten wir:

$$0 = d \ln N = -d\alpha' + d \left[ \underbrace{\ln \sum_i e^{-\beta E_i}}_{= f(\beta)} \right] = -d\alpha' + \frac{1}{f} df = -d\alpha' + \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial \beta} d\beta$$

$$= -d\alpha' - \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i} d\beta}{\sum_j e^{-\beta E_j}} = -d\alpha' - \left( \frac{U}{N} \right) d\beta$$

$$d\alpha' = - \left( \frac{U}{N} \right) d\beta$$

# Änderung von $S_{stat}$

Wir möchten die Änderung von  $S_{stat} = k \ln W$  bestimmen.

Allgemein gilt (siehe letzte VL):  $\ln W = N \ln N - \sum_{i=1}^m n_i \ln n_i$

Speziell im Gleichgewicht gilt ( $W = W_{max}$ ):  $n_i = e^{-\alpha'} e^{-\beta E_i}$

$$\ln n_i = -(\alpha' + \beta E_i)$$

$$\ln W_{max} = N \ln N + \sum_i n_i (\alpha' + \beta E_i) = N \ln N + \alpha' \sum_i n_i + \beta \sum_i n_i E_i$$

$$\ln W_{max} = N \ln N + \alpha' N + \beta U$$

# Änderung von $S_{stat}$

Bei der betrachteten Zustandsänderungen haben wir:

$$dN = 0 \quad U \rightarrow U + dU \quad \alpha' \rightarrow \alpha' + d\alpha \quad \beta \rightarrow \beta + d\beta$$

Somit gilt: 
$$d(\ln W_{\max}) = N d\alpha' + U d\beta + \beta dU$$

mit  $d\alpha' = -\left(\frac{U}{N}\right) d\beta$  folgt:

$$d(\ln W_{\max}) = -N \frac{U}{N} d\beta + U d\beta + \beta dU$$

Damit erhalten wir für die Entropieänderung:

$$S_{stat} = k d(\ln W_{\max}) = k\beta dU$$

# Vergleich von $dS_{stat}$ und $dS_{ph}$

Aus der Forderung der Gleichheit von  $dS_{ph}$  und  $dS_{stat}$  folgt:

$$S_{stat} = k\beta dU \stackrel{!}{=} \frac{1}{T} dU = S_{ph}$$

Somit gilt:

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

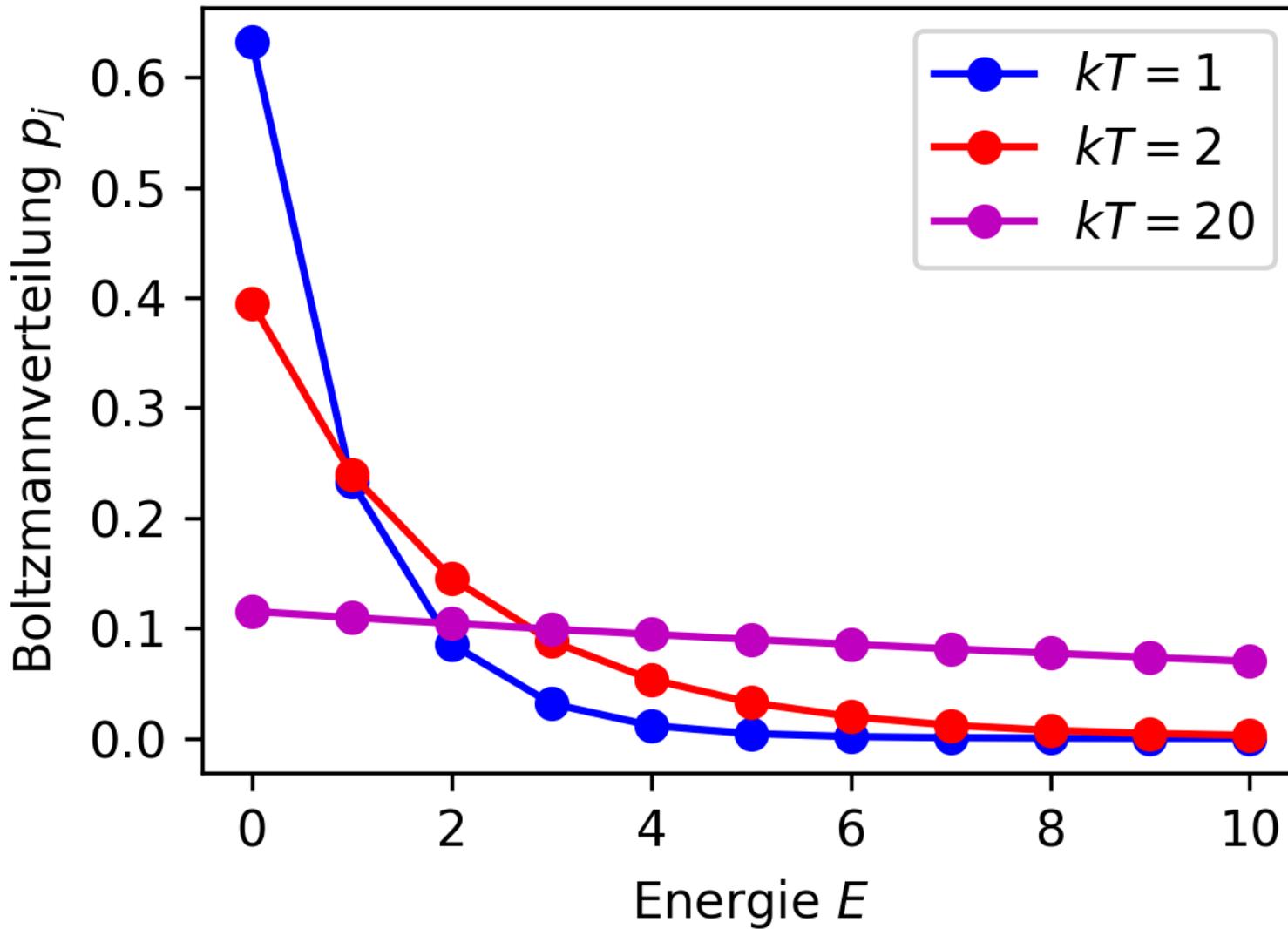
bzw. für die **Boltzmann-Verteilung**:

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

Die Wahrscheinlichkeit eines Teilchens im Zustand  $j$  zu sein hängt **nur** von der Energie  $E_j$  des Zustands ab.

Anmerkung: Es kann auch zwei Zustände gleicher Energie geben  $E_i = E_j$  !

# Boltzmann-Verteilung



# Abwesenheit der Energie-Nebenbedingung

Die Boltzmann-Verteilung maximiert die Entropie des Systems von  $N$  Teilchen verteilt auf  $m$  diskrete Energieniveaus unter den Nebenbedingungen:

$$(1) \quad N = \sum_i n_i = \text{const.} \quad (2) \quad U = \sum_i n_i E_i = \text{const.}$$

Welche Verteilung erhalten wir, wenn wir ausschließlich die erste Bedingung (Teilchenzahlerhaltung) haben?

Beispiel: Verteilung von  $N$  Teilchen auf  $m$  gleich große Teilvolumina

$N$				
	$n_i$			

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

Welche Verteilung maximiert  $\ln W$  unter der Nebenbedingung der Teilchenzahlerhaltung (1)?

# Verteilung maximaler Entropie nur mit Teilchenzahlerhaltung

Analoges Vorgehen wie zuvor mit dem Lagrange Multiplier  $\alpha$ :

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial n_j} (\ln W - \alpha N) \\ &= \frac{\partial}{\partial n_j} \left( N \ln N - N - \sum_{i=1}^m n_i \ln n_i - \alpha \sum_{i=1}^m n_i \right) \\ &= -\ln n_j - \underbrace{(1 + \alpha)}_{= \alpha'} \quad \longrightarrow \quad \ln n_j = -\alpha' \quad \longleftrightarrow \quad n_j = e^{-\alpha'} \end{aligned}$$

daraus folgt:

$$N = \sum_{j=1}^m n_j = \sum_{j=1}^m e^{-\alpha'} = m e^{-\alpha'} \quad \longleftrightarrow \quad e^{-\alpha'} = \frac{N}{m}$$

$$n_j = \frac{N}{m}$$

**Gleichverteilung**

Bei Ununterscheidbarkeit der Zustände im System wird die Entropie durch die Gleichverteilung maximiert.

# Zustandssumme und Thermodynamische Potentiale

Die Zustandssumme eines Systems spielt eine zentrale Rolle in der statistischen Physik. Für den Fall der diskreten Energieniveaus hatten wir:

$$Z = \sum_i e^{-E_i/kT}$$

Aus der Zustandssumme  $Z$  (engl. „partition function“) – gegeben durch die Statistik der Mikrozustände – können wir für ein System alle möglichen thermodynamischen Potentiale berechnen, die wir aus der phänomenologischen Thermodynamik kennen.

Zum Beispiel:

- Innere Energie  $U$ ,
- Entropie  $S$ ,
- freie Energie  $F=U-TS$

# (Innere) Energie aus Zustandssumme

Wir betrachten:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \ln \left( \sum_i e^{-\beta E_i} \right) \right] = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \left( - \sum_j E_j e^{-\beta E_j} \right) \\ &= - \sum_j E_j \underbrace{\frac{e^{-\beta E_j}}{Z}}_{= p_j} = - \langle E \rangle = - \frac{U}{N}\end{aligned}$$

Es gilt also:

$$U = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

mit  $\beta = \frac{1}{kT}$  bzw.  $T = \frac{1}{k\beta}$  folgt

$$U = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \frac{dT}{d\beta} \quad \text{mit} \quad \frac{dT}{d\beta} = -\frac{1}{k\beta^2} = -\frac{k^2 T^2}{k} = -kT^2$$

$$U = NkT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

# Entropie aus Zustandssumme

Es gilt:  $S = k \ln W_{max}$

und wir haben hergeleitet  $\ln W_{max} = N \ln N + \alpha' N + \beta U$  (Folie 7)

mit  $\beta = \frac{1}{kT}$  und  $e^{-\alpha'} = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \rightarrow \alpha' = -\ln N + \ln \sum_i e^{-\beta E_i}$

folgt:

$$S = k \ln W_{max} = \cancel{kN \ln N} - \cancel{kN \ln N} + kN \ln \left( \underbrace{\sum_i e^{-\beta E_i}}_{= Z} \right) + \frac{U}{T}$$

mit dem Ergebnis für U von letzter Folie erhalten wir:

$$S = kN \ln Z + NkT \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

# Freie Energie aus Zustandssumme

Erinnerung an die phänomologische Thermodynamik:

Geht ein System vom Zustand a zum Zustand b mit geringerer innerer Energie, so muss die Differenz an die Umgebung abgegeben werden. Diese Abgabe kann in Form von Arbeit oder Wärme geschehen (1. Hauptsatz der TD).

Falls die Entropie im Zustand b geringer ist als im Zustand a dann muss auch Entropie ausgeführt werden → Wärmeabgabe (2. Hauptsatz der TD), d.h. nicht die gesamte Differenz der inneren Energie ist als Arbeit nutzbar.

Die **freie Energie**  $F$  (Helmholtz freie Energie) ist die „verfügbare“ Energie eines Systems die in Arbeit umgewandelt werden kann:

im Gleichgewicht:  
 $S$  maximal →  $F$  minimal

$$F = U - TS = U - T \left( kN \ln Z + \frac{U}{T} \right)$$



$$F = -kTN \ln Z$$

Anm.:  $F$ , wie alle betrachteten Größen, ist proportional zu  $N$  → extensive Größe.

# Zustandssumme und weitere makroskopische Variablen

Wir haben gesehen, dass  $\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$

für die Varianz der Energie gilt:  $\langle \Delta E^2 \rangle = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$

Anmerkung: Beachte die Analogie zur Kumulanten-Definition! Die Zustandssumme hat für die Energieverteilung (siehe unten) eine Rolle analog zur charakteristischen Funktion.

Allgemein: Falls die Energien der Mikrozustände von einem Parameter  $\lambda$  abhängen entsprechend

$$E_j = E_j^{(0)} + \lambda A_j \text{ für alle } j$$

Dann gilt für den Erwartungswert:

$$\langle A \rangle = \sum_j A_j p_j = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z(\beta, \lambda)}{\partial \lambda}$$

Man kann damit günstig Erwartungswerte vieler mikroskopischer Größen berechnen. Man addiert die Größe „pro Forma“ zu den Mikrozustandenenergien, berechnet die neue Zustandssumme, und den Erwartungswert und setzt dann  $\lambda=0$  im Ergebnis.

# Boltzmann-Verteilung für kontinuierliche Zustände

Wir betrachten statt abzählbar vieler Zustände  $i$ , eine kontinuierliche Verteilung von Zuständen, parametrisiert durch kontinuierliche Koordinaten  $q$  im Zustandsraum. Die Energien sind dann ebenfalls kontinuierlich  $E(q)$ .

Beispiel: Ideales Gas  $\rightarrow$  kinetische Energie hängt von der Geschwindigkeit ab:

$$q = v \quad E(v) = mv^2/2$$

Allgemein gilt:

$$E_i \rightarrow E(q) \quad \text{Energie eines Zustands}$$

$$\sum_i \rightarrow \int dq \quad \text{Summe/Integral über alle Zustände}$$

Anzahl von Zuständen  $n_i \rightarrow dn$  Teilvolumen des Zustandsraums

$$n_i = Np_i = \frac{1}{Z} N e^{-\beta E_i} \rightarrow dn = Np(q) dq = \frac{1}{Z} N e^{-\beta E(q)} dq$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \rightarrow Z = \int e^{-\beta E(q)} dq$$

# Boltzmann-Verteilung für kontinuierliche Zustände

$$P(q) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(q)}{kT}} \quad \text{mit} \quad Z = \int e^{-\beta E(q)} dq$$

Dies kann einfach mehrere Dimensionen erweitert werden:

$$\vec{q} = \vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$$

mit dem Volumenelement im Geschwindigkeitsraum:  $dq = dv_x dv_y dv_z$

$$P(\vec{v}) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} \quad \text{mit} \quad Z = \int dv_x \int dv_y \int dv_z e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}}$$

# Verteilung der Energien

Oft ist man eher an der Energieverteilung  $P(E)$  der Teilchen interessiert und nicht an der Verteilung der Teilchen auf die verschiedenen Zustände interessiert, z.B. um zu ermitteln wie viele Teilchen sich in einem Energieintervall  $(E, E+dE)$  befinden.

Dabei muss man beachten, dass zu einem Energieniveau mehrere Zustände gehören können (Entartung des Energieniveaus). Hier nutzen wir dass die Boltzmann-Verteilung nur von den Energien der Zustände abhängt:

$$p(q) = p(E(q))$$

## Diskreter Fall:

Entartungsgrad:  $g_j \rightarrow$  Anzahl der Zustände mit Energie  $E_j$

Besetzungswahrscheinlichkeit der einzelnen Energieniveaus des diskreten Energiespektrums mit Entartung:

$$P(E_j) = \frac{g_j e^{-E_j/kT}}{\sum_l g_l e^{-E_l/kT}} = \frac{g_j}{\tilde{Z}} e^{-E_j/kT} \quad \tilde{Z} = \sum_l g_l e^{-E_l/kT}$$

# Verteilung der Energien

**Kontinuierlicher Fall:** Wir brauchen eine geeignete Definition von  $g(E)$ !

Zum Vergleich die Bedeutung von  $g_j$  beim diskreten Fall:

Wie viele möglichen Zustände gibt es in einem Intervall:  $E_{j-1} < E \leq E_j$

bzw. um wie viele Zustände wächst die Anzahl aller möglichen Zustände wenn wir zu  $m=j-1$  Energieniveaus das  $j$  Energieniveau dazu nehmen.

Entsprechend analog entspricht  $g(E)$  im kontinuierlichen Fall der Zustandsdichte: Wie viele Zustände gibt es in einem infinitesimalen Energieintervall  $dE$ , bzw. um wie viel erhöht sich das Volumen des Zustandsraumes mit Energie  $E$  bei einer infinitesimalen Erhöhung der Energie von  $E \rightarrow E+dE$ .

$$g(E) = \frac{d}{dE} V(B_E)$$

$V(B_E)$  Volumen des Zustandsraumbereichs  $B_E$  mit Energie  $\leq E$

# Beispiel: Ideale Gas-Teilchen

Wir betrachten erst mal den einfachsten, 1-dimensionalen Fall:

$$q = v, \quad E(v) = mv^2/2$$

$B_E$  für eine bestimmte Energie  $E$  ist der Geschwindigkeitsbereich mit

$$|v| < v(E) = \sqrt{\frac{2E}{m}}$$

d.h.

$$B_E = \left[ -\sqrt{\frac{2E}{m}}, +\sqrt{\frac{2E}{m}} \right] \quad \longrightarrow \quad V(B_E) = 2\sqrt{\frac{2E}{m}}$$

$$\longrightarrow \quad g(E) = \frac{d}{dE} V(B_E) = 2\sqrt{\frac{2}{mE}}$$

Anmerkung: Im mehrdimensionalen Fall gibt es für steigende Energie immer mehr Zustände der gleichen Energie. Vergleiche Flächenelement in 2d bzw. Volumenelement in 3d als Funktion der Energie ( $E$  bestimmt  $|v| \rightarrow$  „Radius“ im Geschwindigkeitsraum).

**Die Form der Zustandsdichte  $g(E)$  wird durch die Energiefunktion  $E(q)$  bestimmt.**

# Energieverteilung

Mit der Zustandsdichte  $g(E)$  können wir nun die Wahrscheinlichkeitsdichte der Energien bestimmen.

$g(E)dE$  ist das Volumen des Zustandsbereiches mit Energie im Intervall  $[E, E+dE]$

Für alle Zustände  $q$  in diesem Energiebereich ist die Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$p(q) = p(E(q)) = P(E) \approx \text{konstant}$$

Somit ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Teilchen in dem infinitesimalen Zustandsbereich  $g(E)dE$  aufhält  $P(E)g(E)dE$ .

Bzw.:  $dn = NP(E)g(E)dE = NP_\epsilon dE$  → Zahl der Teilchen im Energieintervall  $[E, E+dE]$

mit  $P_\epsilon = P(E)g(E)$

$$P_\epsilon(E) = \frac{g(E)e^{-E/kT}}{\int_0^\infty g(E')e^{-E'/kT} dE'}$$

→ Wahrscheinlichkeitsdichte der Energien für ein kontinuierliches Energiespektrum

# Anwendungsbeispiel Wahrscheinlichkeitsdichte der Energien

Mit  $P_\varepsilon(E)$  lässt nun die Wahrscheinlichkeit berechnen, dass ein Teilchen eine Energie besitzt über einem vorgegebener Schwellenenergie  $E_c$ :

$$P(E \geq E_c) = \int_{E_c}^{\infty} P_\varepsilon(E) dE = \frac{\int_{E_c}^{\infty} g(E) e^{-E/kT}}{\int_0^{\infty} g(E') e^{-E'/kT} dE'}$$

Diese Wahrscheinlichkeit spielt bei vielen physikalisch und chemischen Prozessen eine wichtige Rolle, z. B. bei der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Wahrscheinlichkeit von chemischen Reaktionen.

# Anwendungsbeispiel Wahrscheinlichkeitsdichte der Energien

Wir betrachten die Reaktion:

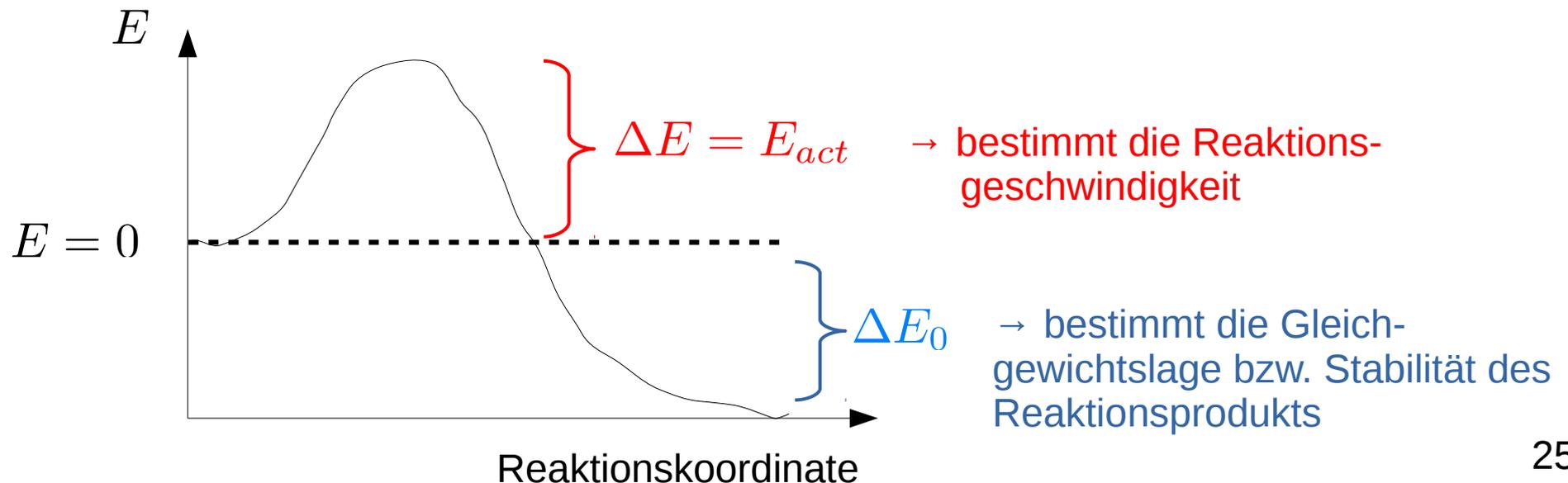


$v$  → Reaktionsgeschwindigkeit;

$k$  → kinetische Konstante;

$\rho_A$  → Konzentration von A;

- Kollisionswahrscheinlichkeit von zwei Teilchen  $\propto \rho_A^2$
- Kollisionsenergie  $E$  proportional zur Energie eines Teilchens  
→ Boltzmann Verteilung
- $E$  muss eine bestimmte Aktivierungsenergie überschreiten:



# Anwendungsbeispiel Wahrscheinlichkeitsdichte der Energien

Allgemein können wir für die kinetische Konstante wie folgt ansetzen:

$$k = k_0 P(E \geq E_{act})$$

$k_0$  enthält weitere relevante Eigenschaften bzw. Abhängigkeiten wie z.B. Größe der Atome (Wirkungsquerschnitt)

$P(E \geq E_{act})$  hängt von der Temperatur ab, damit können wir also die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit berechnen:

$$P(E \geq E_{act}) \propto e^{-E/kT}$$

→ Arrhenius-Gleichung