Theoretische Biophysik

-

Statistische Physik

11. Vorlesung

Pawel Romanczuk

Wintersemester 2018

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

Zusammenfassung letzte VL

- Brownsche Bewegung in der Biologie - Bewegung bei niedrigen Reynolds-Zahlen
- „Überdämpftes“ Limit – Beispiele Freies Brownsches Teilchen und Teilchen im Potentiall (Optische Fallen)
- Einstieg in Stochastische Prozesse
- Dynamische Beschreibung über eine diskrete Approximation mit Zufallsterm (Wiener Prozess)

Stochastische Prozesse – Grundlegende Begriffe

- Nehmen wir an wir haben einen eindimensionalen Prozess in kontinuierlicher Zeit:

$$X(t)$$

Wir können uns folgende Fragen stellen:

- Was ist Wahrscheinlichkeit zum Zeitpunkt t1 den Wert x1 zu beobachten?

$$p(x_1, t_1)$$

- Was wäre die Wahrscheinlichkeit, den Wert x_2 bei t_2 **UND** x_1 bei t_1 zu beobachten?

$$p(x_2, t_2; x_1, t_1)$$

- Das können wir dann beliebig erweitern, z.B.

$$p(x_3, t_3; x_2, t_2; x_1, t_1)$$

Stochastische Prozesse – Grundlegende Begriffe

- Im Folgenden nehmen wir an $t_{i+1} > t_i$, und werden die folgende verkürzte Notation benutzen:

$$p(x_1, t_1) = p(1)$$

$$p(x_2, t_2; x_1, t_1) = p(2, 1)$$

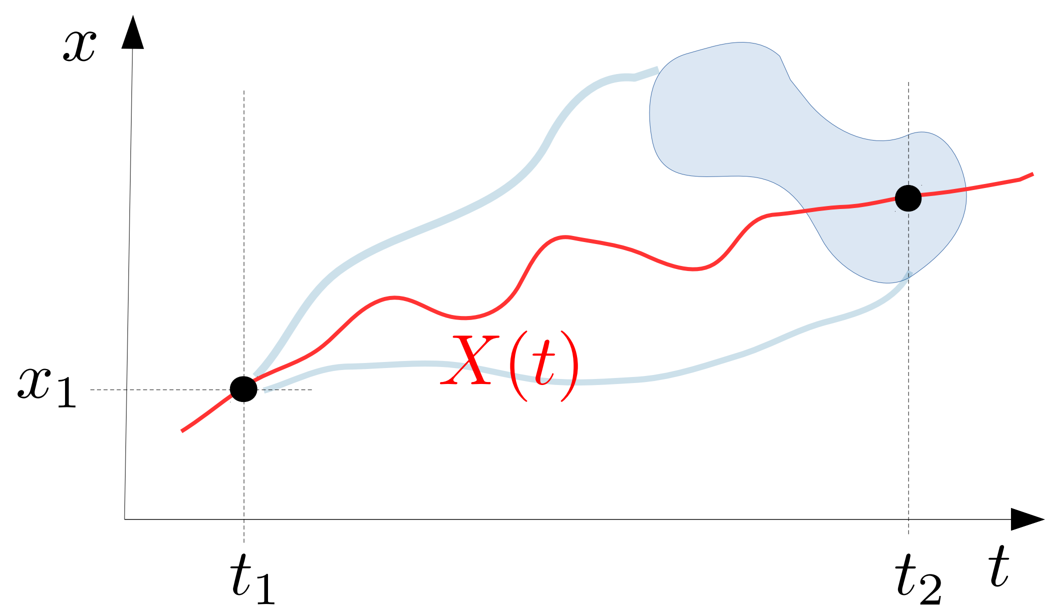
$$p(x_3, t_3; x_2, t_2; x_1, t_1) = p(3, 2, 1)$$

$$p(x_n, t_n; x_m, t_m; x_k, t_k) = p(n, m, k)$$

- Allgemein muss gelten:

$$\int dx_2 p(x_2, t_2 : x_1, t_1) = p(x_1, t_1)$$

$$\int dx_2 p(2, 1) = p(1)$$



Stochastische Prozesse – Grundlegende Begriffe

Wir können das nun mit Hilfe von bedingte Wahrscheinlichkeiten umschreiben:

$$p(x_2, t_2; x_1, t_1) = p(x_2, t_2 | x_1, t_1) p(x_1, t_1)$$

$$p(2, 1) = p(2|1) p(1)$$

Allgemein muss also gelten

$$\int dx_2 p(2|1) = 1$$

Wir können dies für beliebig viele Zeitpunkte verallgemeinern mit:

$$t_1 < t_2 < \cdots < t_{i-1} < t_i < t_{i+1} < \cdots < t_n$$

$$p(n, n-1, \ldots, i, \ldots, 1) = p(n|n-1, \ldots, i, \ldots, 1) \times p(n-1, \ldots, i, \ldots, 1)$$

Die Eigenschaften der bedingten Wahrscheinlichkeiten erlauben es unterschiedliche Arten von stochastischen Prozessen zu unterscheiden.

Eine wichtige Klasse von Prozessen sind sogenannte **Markov-Prozesse**.

Markov Prozesse

Bei Markov-Prozessen hängt die bedingte Wahrscheinlichkeit nur vom dem direkt vorhergehenden Zustand ab

$$p(n, \ldots, k+1 | k, \ldots, 1) = p(n, \ldots, k+1 | k)$$

→ Markovprozesse haben kein „Gedächtnis“ (engl. „memoryless“ process)

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} p(n, \ldots, 1) &= p(n|n-1, n-2, \ldots, 1) p(n-1, n-2, \ldots, 1) \\ &= p(n|n-1) p(n-1, n-2, \ldots, 1) \\ &= p(n|n-1) p(n-1|n-2) p(n-2|n-3) \ldots p(3|2) p(2|1) p(1) \end{aligned}$$

Das heißt für eine gegebene Zeitsequenz, ist die Wahrscheinlichkeit eine bestimmte Sequenz von Werten $x_1, \ldots, x_n$ zu beobachten, gegeben durch ein Produkt von bedingten, zwei-punkt Wahrscheinlichkeiten (→ Übergangs-wahrscheinlichkeiten).

Chapman-Kolmogorov Gleichung

Wir betrachten die Markov-Sequenz $p(3,2,1) = p(3|2)p(2|1)p(1)$

Es gilt:

$$p(3,1) = \int dx_2\, p(3,2,1)$$

$$p(3|1)p(1) \;= \int dx_2\, p(3|2)p(2|1)p(1)$$

Somit gilt:

$$p(3|1) = \int dx_2\, p(3|2)p(2|1)$$

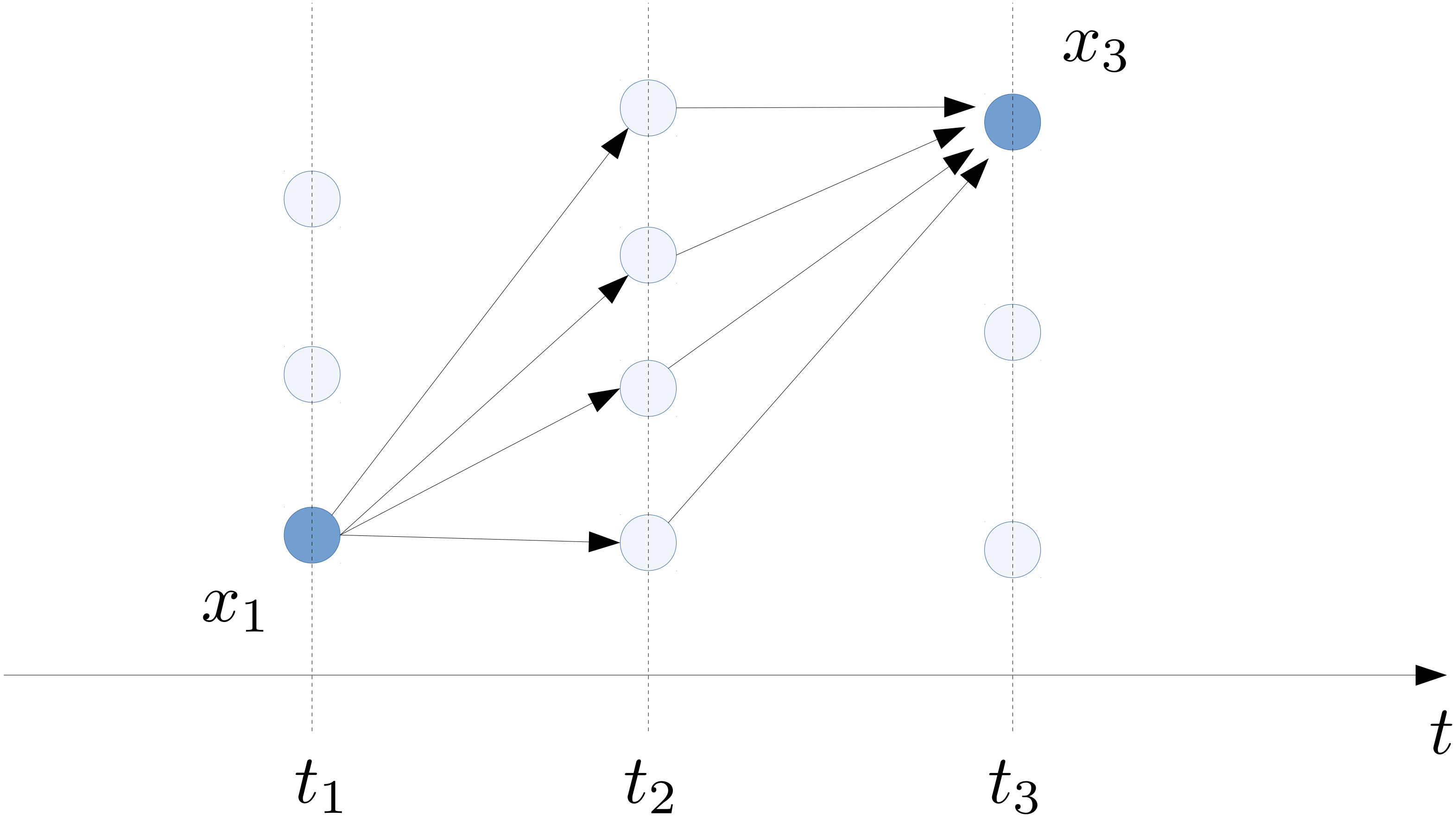
$$\boxed{p(x_3t_3|x_1t_1) = \int dx_2\, p(x_3t_3|x_2t_2)p(x_2t_2|x_1t_1)}$$

Chapman-Kolmogorov Gleichung

Für Prozesse die nur diskrete Werte annehmen können, lautet die CKG:

$$p(x_3t_3|x_1t_1) = \sum_{x_2} p(x_3t_3|x_2t_2)p(x_2t_2|x_1t_1)$$

Chapman-Kolmogorov Gleichung



Mit kurzer Rechnung (Übungsaufgabe?) kann man zeigen, dass die bedingte Wahrscheinlichkeit:

$$p(x_j, t_j; x_i, t_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(t_2 - t_1)}} e^{-(x_j - x_i)^2/2(t_j - t_i)}$$

die CKG erfüllt.

(vgl. Zufallsstöße/Wiener Prozess letzte VL!)

CK-Gleichung in mehreren Dimensionen

Wir können die CKG auf den mehrdimensionalen Fall erweitern. Der Einfachheit halber betrachten wir einen K-dimensionalen, diskreten Zustandsvektor.

$$\vec{n}(t) = (n_1(t), n_2(t), \ldots, n_K(t))$$

K hierbei beliebig groß sein. Der Zustandsraum kann sogar abzählbar unendlich sein, so dass es für die Wahrscheinlichkeit $p(\vec{n}, t)$ zu jedem Zeitpunkt t gilt:

$$\sum_{\vec{n}} p(\vec{n}, t) = 1$$

Die entsprechende CKG lautet:

$$p(\vec{n}_3, t_3 | \vec{n}_1, t_1) = \sum_{\vec{n}_2} p(\vec{n}_3, t_3 | \vec{n}_2, t_2) p(\vec{n}_2, t_2 | \vec{n}_1, t_1)$$

Der Zustandsvektor $\vec{n}$ kann, auch etwas sehr abstraktes sein, wie der Faltungszustand eines Protein, der Zustand einer Zelle, die Gesamtheit aller Produkte innerhalb eines metabolischen Netzwerkes etc.

Die CKG Gleichung gilt für alle diese Fälle sobald wir abzählbare Zustände haben und die Markov Bedingung erfüllt ist.

Kurzzeit-Entwicklung

Das Konzept hinter der Chapman-Kolmogorov Gleichung ist zwar gut verständlich, es handelt sich hierbei aber um eine Integralgleichung, die eine Funktion von vier Parametern erfüllen muss, was es mathematisch kompliziert ist.

Für die Beschreibung dynamischer Zufallsprozesse, ist es meistens günstiger eine Beschreibung bezüglich der Eigenschaften der bedingten Wahrscheinlichkeit bezüglich der Entwicklung in einem (kleinen) Zeitintervall Δt :

$$p(\vec{n}, t + \Delta t | \vec{m}, t)$$

1) Das System muss zum Zeitpunkt t+Δt in irgendeinem Zustand sein:

$$\sum_{\vec{n}} p(\vec{n}, t + \Delta t | \vec{m}, t) = 1$$

2) Das System kann nicht in zwei Zuständen gleichzeitig sein:

$$\sum_{\vec{n}} p(\vec{n}, t | \vec{m}, t) = \delta_{\vec{n},\vec{m}} = \begin{cases} 1 & \text{für } \vec{n} = \vec{m} \\ 0 & \text{für } \vec{n} \neq \vec{m} \end{cases}$$

Wahrscheinlichkeitsrate

Nun benutzen wir die folgende Approximation:

$$p(\vec{n}, t + \Delta t | \vec{m}, t) \approx w(\vec{n}|\vec{m}) \times \Delta t \qquad \vec{n} \neq \vec{m}$$

Die Gleichung impliziert:

1) dass die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Zuständen proportional zum Zeitschritt Δt. Wichtig: Ein Übergang ist nur definiert zwischen verschiedenen Zuständen.

2) Der Term:

$$w(\vec{n}|\vec{m}) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{p(\vec{n}, t + \Delta t | \vec{m}, t)}{\Delta t} \qquad \vec{n} \neq \vec{m}$$

ist eine **Wahrscheinlichkeitsrate (**→ Übergangswahrscheinlichkeitsrate). Es beschreibt wie viel Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit vom Zustand m in den Zustand n fließt.

Kurzzeit-Entwicklung

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist also

$$p(\vec{n}, t + \Delta t | \vec{m}, t) \approx w(\vec{n}|\vec{m}) \times \Delta t \qquad \vec{n} \neq \vec{m}$$

Somit ist die Wahrscheinlichkeit, dass kein Übergang in Δt statt findet (das System bleibt im gleichen Zustand):

$$Q(\vec{m}) = 1 - \Delta t \sum_{\vec{n} \neq \vec{m}} w(\vec{n}|\vec{m})$$

Das heißt zusammen erhalten wir:

$$p(\vec{n}, t + \Delta t | \vec{m}, t) \approx w(\vec{n}|\vec{m}) \Delta t + Q(\vec{m}) \delta_{\vec{n}, \vec{m}}$$

Der erste Term ist nur für $\vec{n} \neq \vec{m}$ definiert, wir können aber sinnvollerweise $w(\vec{n}|\vec{n}) = 0$ annehmen.

Kombination mit CKG

Nun benutzen wir die CKG-Gleichung:

$$
\begin{aligned}
p(\vec{n}, t+\Delta t|\vec{n}_0, t_0) &= \sum_{\vec{m}} p(\vec{n}, t+\Delta t|\vec{m}, t)p(\vec{m}, t|\vec{n}_0, t_0) \\
&= \sum_{\vec{m}} \left[w(\vec{n}|\vec{m})\Delta t + Q(\vec{m})\delta_{\vec{n},\vec{m}}\right] p(\vec{m}, t|\vec{n}_0, t_0) \\
&= \Delta t \sum_{\vec{m}} w(\vec{n}|\vec{m})p(\vec{m}, t|\vec{n}_0, t_0) + \sum_{\vec{m}} Q(\vec{m})\delta_{\vec{n},\vec{m}} p(\vec{m}, t|\vec{n}_0, t_0) \\
&= \Delta t \sum_{\vec{m}} w(\vec{n}|\vec{m})p(\vec{m}, t|\vec{n}_0, t_0) + Q(\vec{n})p(\vec{n}, t|\vec{n}_0, t_0)
\end{aligned}
$$

$$
Q(\vec{n}) = \left[1 - \Delta t \sum_{\vec{m}\neq\vec{n}} w(\vec{m}|\vec{n})\right]
$$

$$
= p(\vec{n}, t|\vec{n}_0, t_0) + \Delta t) + \Delta t \sum_{\vec{m}} w(\vec{n}|\vec{m})p(\vec{m}, t|\vec{n}_0, t_0) - w(\vec{m}|\vec{n})p(\vec{n}, t|\vec{n}_0, t_0)]
$$

Master Gleichung

Hierfür erhalten wir für die Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeit:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\vec{n}, t|\vec{n}_0, t_0) = \frac{p(\vec{n}, t + \Delta t|\vec{n}_0, t_0) - p(\vec{n}, t|\vec{n}_0, t_0)}{\Delta t}$$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} p(\vec{n}, t|\vec{n}_0, t_0) = \sum_{\vec{m}} w(\vec{n}|\vec{m}) p(\vec{m}, t|\vec{n}_0, t_0) - w(\vec{m}|\vec{n}) p(\vec{n}, t|\vec{n}_0, t_0)]}$$

Mastergleichung

Die Mastergleichung ist die differentielle Form der Chapman-Kolmogorov Gleichung. Sie lässt sich leichter interpretieren und schreiben wenn wir über die Anfangsbedingung $\vec{n}_0, t_0$ integrieren.

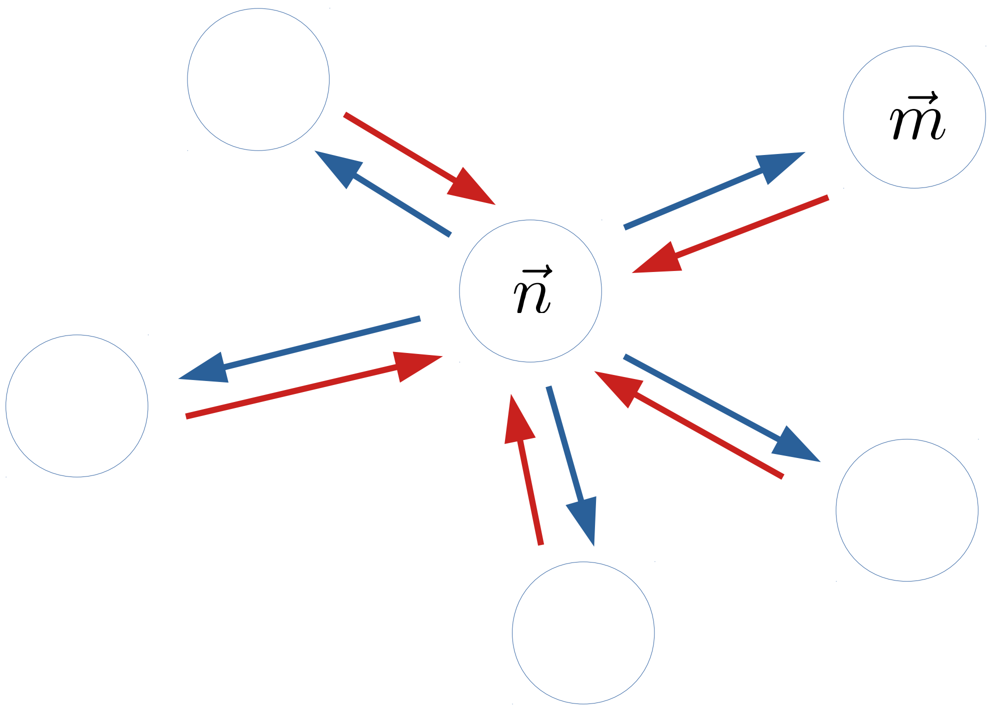
Zur Erinnerung: $$\sum_{\vec{n}_0} p(\vec{n}, t|\vec{n}_0, t_0) = p(\vec{n}, t)$$

Multiplikation der Mastergleichung mit $p(\vec{n}_0, t)$ und Summe über $\vec{n}_0$ liefert:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} p(\vec{n}) = \sum_{\vec{m}} [w(\vec{n}|\vec{m}) p(\vec{m}, t) - w(\vec{m}|\vec{n}) p(\vec{n}, t)]}$$

Mastergleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\vec{n}, t) = \sum_{\vec{m}} [w(\vec{n}|\vec{m}) p(\vec{m}, t) - w(\vec{m}|\vec{n}) p(\vec{n}, t)]$$



Gleichgewicht bzw. detailliertes Gleichgewicht ("Detailed Balance")

Häufig ist die Mastergleichung nicht lösbar, allerdings ist es oft möglich die stationäre (zeitunabhängige) Lösung zu finden:

$$p(\vec{n}, t) = p^*(\vec{n})$$

Hierfür bestimmt man die Lösung von:

$$0 = \sum_{\vec{m}} [w(\vec{n}|\vec{m})p(\vec{m}, t) - w(\vec{m}|\vec{n})p(\vec{n}, t)]$$

Nun nehmen wir an, dass $w(\vec{n}|\vec{m}) > 0$ für alle $\vec{n} \neq \vec{m}$.

Die hinreichende Bedingung für die Lösung der obigen Gleichung ist:

$$w(\vec{n}|\vec{m})p^*(\vec{m}) = w(\vec{m}|\vec{n})p^*(\vec{n})$$

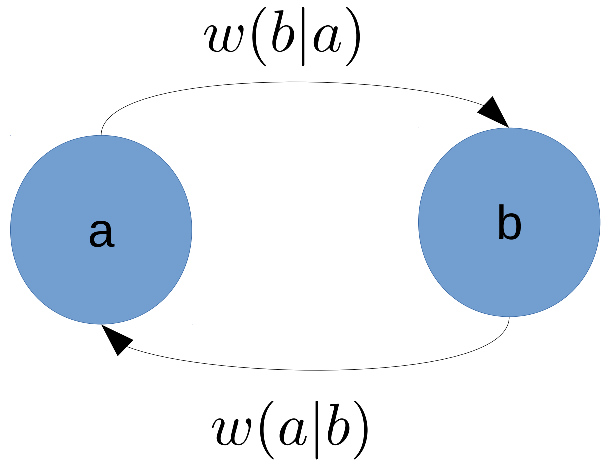
Es bedeutet das der Wahrscheinlichkeitsfluss von $\vec{n}$ zu $\vec{m}$, genau gleich dem umgekehrten Fluss von $\vec{m}$ zu $\vec{n}$ ist.

Für symmetrische Übergangswahrscheinlichkeitsraten $w(\vec{n}|\vec{m}) = w(\vec{m}|\vec{n})$

folgt:

$$p^*(\vec{m}) = p^*(\vec{n})$$

Minimales 2-Zustand Markov System



$$p(a,t) = p_a(t)$$

$$p(b,t) = p_b(t)$$

$$p_a(t) + p_b(t) = 1$$

Dieses System ist in dem einfachsten Fall konstanter Übergangsraten komplett lösbar („telegraph process“, „dichotomous Markov process“).

$$\partial_t p_a(t) = +w(a|b)p_b(t) - w(b|a)p_a(t)$$

$$\partial_t p_b(t) = -w(a|b)p_b(t) + w(b|a)p_a(t)$$

Die stationäre Lösung lautet: $p_a^* = \dfrac{w(a|b)}{w(b|a) + w(a|b)}$ $\qquad p_b^* = 1 - p_a^*$

Minimales 2-Zustand Markov System

Die zeitabhängige Lösung ist eine exponentielle Relaxation der Anfangsbedingung auf die stationäre Lösung hin.

Als Einstieg schauen wir uns erst mal die Dynamik für $p_a(0) = 1$

für kleine Zeiten gilt $p_b(t) \approx 0$, d.h. wir können näherungsweise schreiben:

$$\partial_t p_a(t) = -w(b|a) p_a(t)$$

Daraus würde folgen für kleine Zeiten: $p_a(t) = e^{-w(b|a)t}$

Analog kann erhält man für $p_b(0) = 1$: $p_b(t) = e^{-w(a|b)t}$

Die allgemeine Lösung ergibt sich aus Lösung des linearen Differentialgleichungssystems:

$$p_a(t) = p_a^* + (p_a(0) - p_a^*) e^{-(w(b|a)+w(a|b))t} \qquad p_a^* = \frac{w(b|a)}{w(b|a) + w(a|b)}$$