Theoretische Biophysik
-
Statistische Physik

12. Vorlesung

Pawel Romanczuk

Wintersemester 2018

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

Zusammenfassung letzte VL

- Stochastische Prozesse
- Chapman-Kolmogorov Gleichung
- Mastergleichung
- Detailliertes Gleichgewicht
- Einfaches 2-Zustandssystem

Geburts- und Sterbeprozesse

Wir betrachten eine 1-dimensionale Mastergleichung:

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

Beidem sich die Variable jeweils nur um 1 ändern kann:

$$n \to n+1 \qquad\qquad n \to n-1$$

Alle anderen Übergänge sind nicht möglich.

Diese Art von Prozessen könnte z.B. eine Bakterienpopulation beschreiben, wobei die Annahme ist dass zu einem Zeitpunkt nur eine Zelle sich teilen bzw. sterben kann.

Es könnte aber auch die Anzahl der Moleküle sein die durch einen bestimmten Prozess synthetisiert werden bzw. zerfallen können.

Die Mastergleichung vereinfacht sich wegen:

$$w(n|m) = \underline{w_+(m)\delta_{n,m+1}} + \underline{w_-(m)\delta_{n,m-1}}$$

„Geburt“
(Übergang zum Zustand $n=m+1$)

„Tod“
(Übergang zum Zustand $n=m-1$)

Geburts- und Sterbeprozesse

Einsetzen in die Mastergleichung liefert:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(n,t) = \sum_m w(n|m)p(m,t) - \sum_m w(m|n)p(n,t)$$

$$= \sum_m w(n|m)p(m,t) - p(n,t)\sum_m w(m|n)$$

$$= \sum_m [w_+(m)\delta_{n,m+1} + w_-(m)\delta_{n,m-1}]p(m,t) - p(n,t)\sum_m w(m|n)$$

$$= \sum_m [w_+(m)p(m,t)\delta_{n,m+1} + w_-(m)p(m,t)\delta_{n,m-1}] - p(n,t)\sum_m w(m|n)$$

$$= w_+(n-1)p(n-1,t) + w_-(n+1)p(n+1,t) - p(n,t)\sum_m w(m|n)$$

Der zweite Summenterm kann analog „aufgedröselt“ werden, einfach durch Vertauschen von n und m.

Geburts- und Sterbeprozesse

Als Endergebnis erhalten wir:

$$\frac{\partial}{\partial t}p(n,t) = \boxed{w_+(n-1)p(n-1,t)} + \boxed{w_-(n+1)p(n+1,t)}$$
$$\boxed{-w_+(n)p(n,t)} - \boxed{w_-(n)p(n,t)}$$

Das heißt die Wahrscheinlichkeit das System im Zustand n zu finden kann sich durch folgende vier Prozesse ändern:

1. p(n,t) kann sich durch das Geburtsereignis $n\text{-}1 \rightarrow n$ erhöhen.

2. p(n,t) kann sich durch das Sterbeereignis $n+1 \rightarrow n$ erhöhen.

3. p(n,t) kann sich durch das Geburtsereignis $n \rightarrow n+1$ absenken.

4. p(n,t) kann sich durch das Sterbeereignis $n \rightarrow n\text{-}1$ absenken.

Erwartungswert von n über der Zeit

Für den Erwartungswert gilt: $$\langle n(t)\rangle = \sum_n n p(n,t)$$

bzw.
$$\partial_t\langle n(t)\rangle = \sum_n n\partial_t p(n,t)$$
$$= \sum_n n\Big[w_+(n-1)p(n-1,t) + w_-(n+1)p(n+1,t)$$
$$-w_+(n)p(n,t) - w_-(n)p(n,t)\Big]$$

Indexwechsel:
n → n+1
n → n-1

$$= \sum_n (n+1)w_+(n)p(n,t) + \sum_n (n-1)w_-(n)p(n,t)$$
$$-\sum_n n w_+(n)p(n,t) - \sum_n n w_-(n)p(n,t)$$
$$= \sum_n \left[w_+(n) - w_-(n)\right] p(n,t)$$

$$\boxed{\partial_t\langle n(t)\rangle = \langle w_+(n(t))\rangle - \langle w_-(n(t))\rangle}$$

Beispielprozess 1: Einfacher Zerfall

Einfachstes Beispiel: Irreversibler Zerfall eines Stoffes A in ein Stoff B

$$A \to B$$

Deterministische Beschreibung: $$\frac{d\rho_A}{dt} = -k\rho_A = -\frac{d\rho_B}{dt}$$

$$\frac{d}{dt}(\rho_A + \rho_B) = 0 \qquad \rho_A + \rho_B = \rho = const$$

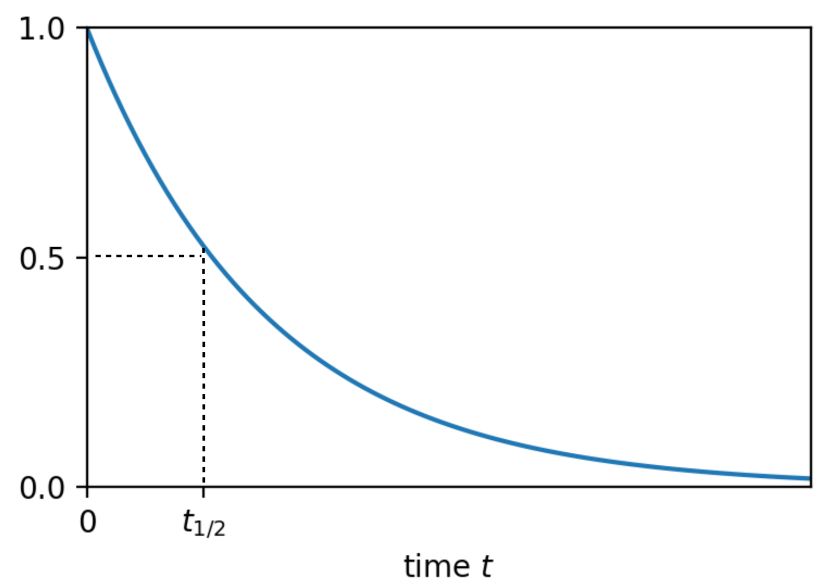
$\rho_A,\ \rho_B$: Konzentrationen

ρ: Gesamtkonzentration

k: kinetische Konstante $[k] = s^{-1}$

$$\rho_A(t) = \rho_A(0)e^{-kt}$$

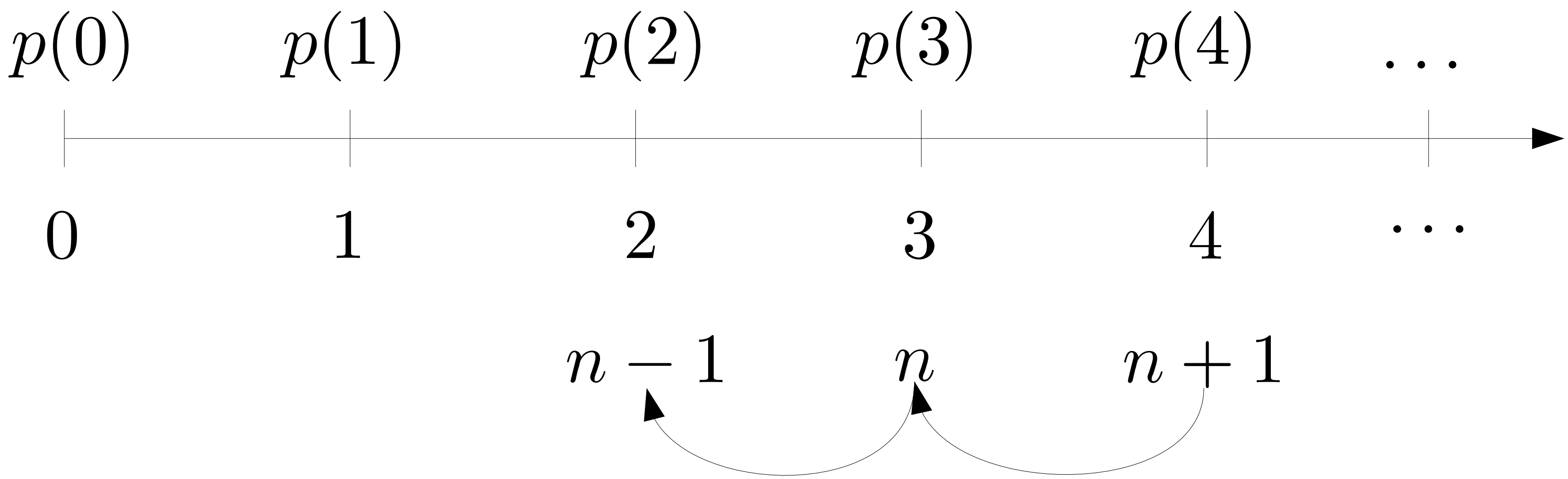
Halbwertszeit: $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$



Beispielprozess 1: Stochastische Beschreibung

Stochastische Beschreibung mit Hilfe von Master-Gleichungen besonders wichtig bei kleinen Teilchenzahlen

n: Anzahl der Teilchen der Sorte A



p(n,t) – Wahrscheinlichkeit n Teilchen der Sorte A zum Zeitpunkt t zu beobachten.

Beispielprozess 1: Mastergleichung

Die Mastergleichung lautet:

$$\partial_t p(n,t) = w(n|n+1)p(n+1,t) - w(n-1|n)p(n,t)$$

Die Wahrscheinlichkeit für einen Zerfall ist proportional zum Anzahl der Teilchen, daher:

$$w(n|n+1) = k \cdot (n+1) \qquad\qquad w(n-1|n) = k \cdot n$$

$$\partial_t p(n,t) = k(n+1)p(n+1,t) - knp(n,t)$$

Für den Mittelwert gilt:

$$\partial_t \langle n(t) \rangle = \partial_t \sum_n np(n,t) = \sum_n n \partial_t p(n,t)$$

Beispielprozess 1: Erwartungswert

einsetzen liefert:

$$\begin{aligned}\partial_t \langle n \rangle(t) &= \sum_n n\left[k(n+1)p(n+1,t) - knp(n,t)\right] \\ &= \sum_n k(n-1)np(n,t) - kn^2 p(n,t) \\ &= \sum_n -knp(n,t) \\ &= -k\langle n \rangle(t)\end{aligned}$$

→ Zeitabhängiger Mittelwert: $\langle n \rangle(t) = n_0 e^{-kt}$

→ Analog zum deterministischen Fall.

Beispielprozess 1: Zweites Moment

Analog könnte man jetzt mit dem nächsten Moment vorgehen:

$$\begin{aligned}\partial_t \langle n^2 \rangle(t) &= \sum_n n^2 \left[k(n+1)p(n+1,t) - knp(n,t) \right] \\ &= \sum_n k(-2n^2 + n)p(n,t) \\ &= -2k\langle n^2 \rangle(t) + k\langle n \rangle(t)\end{aligned}$$

Komplexe Hierarchie von gekoppelten Differentialgleichungen (Momentengleichungen).

Einfacher und eleganterer Weg zur Bestimmung der zeitabhängigen Momente → **Methode der Erzeugende Funktion**

Erzeugende Funktion

Erzeugende Funktion: $$G(s) = \langle s^n \rangle = \sum_n s^n p(n)$$

(verwandt mit der charakteristischen Funktion!)

Es gilt:
$$G(s)\Big|_{s=1} = \sum_n s^n p(n)\Big|_{s=1} = \sum_n p(n) = 1$$

$$\frac{dG(s)}{ds}\Big|_{s=1} = \sum_n n s^{n-1}\Big|_{s=1} p(n) = \sum_n n p(n) = \langle n \rangle$$

$$\frac{d^2G(s)}{ds^2}\Big|_{s=1} = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle$$

$$\sigma^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = \left[\frac{d^2G}{ds^2} + \frac{dG}{ds} - \left(\frac{dG}{ds} \right)^2 \right]_{s=1}$$

Methode der Erzeugenden Funktion

$$G(s,t) = \sum_n s^n p(n,t)$$

→ zeitliche Ableitung und Einsetzen der Mastergleichung:

$$\frac{\partial G(s,t)}{\partial t} = \sum_n s^n \frac{\partial p(n,t)}{\partial t} \qquad = \sum_n s^n \left[k(n+1)p(n+1,t) - knp(n,t)\right]$$

Das lässt sich umformen zu:

$$\frac{\partial G(s,t)}{\partial t} = k\left[\frac{\partial G(s,t)}{\partial s} - s\frac{\partial G(s,t)}{\partial s}\right]$$
$$= k(1-s)\frac{\partial G(s)}{\partial s}$$

Die Lösung des komplizierten Gleichungssystems gewöhnlicher Differentialgleichungen, wird durch die Lösung einer partiellen Differentialgleichung für *G(s,t)* erreicht!

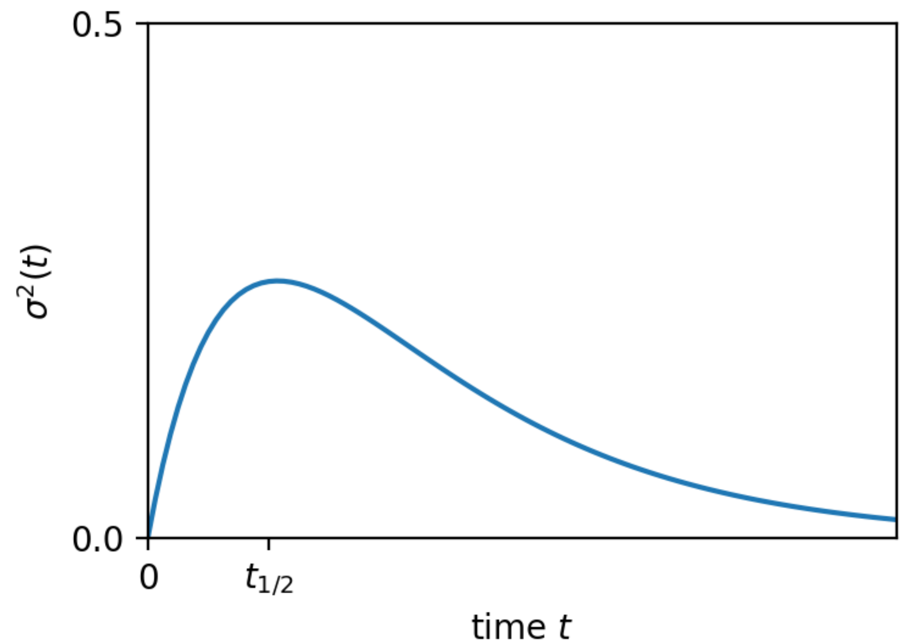
Beispielprozess 1 - Varianz

Die Varianz $\sigma^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$ über der Zeit kann berechnet werden zu:

$$\sigma^2(t) = n_0 e^{-kt}(1 - e^{-kt})$$

$$\sigma^2_{max} = \sigma^2(t_{1/2}) = n_0/4$$

$$\frac{\sigma(t_{1/2})}{\langle n(t_{1/2}) \rangle} = \frac{1}{\sqrt{n_0}}$$



Bei hohen Teilchenzahlen zu Beginn wird die relative Streuung vernachlässigbar, d.h. deterministische Behandlung ist gerechtfertigt.

Allerdings ist für die rel. Streuung über Zeit monoton steigend:

$$\frac{\sigma(t)}{\langle n \rangle (t)} = \sqrt{\frac{e^{kt} - 1}{n_0}}$$

→ deterministische Beschreibung wird mit steigender Zeit immer ungenauer.

Beispielprozess 2 – Einfacher Geburt und Sterbeprozess

Wir betrachten ein einfaches Beispiel, bei dem Teilchen mit einer konstanten Rate α erzeugt werden und jedes Teilchen kann mit einer konstanten Rate verschwinden:

$$w(n+1|n) = w_+(n) = \alpha \qquad w(n-1|n) = w_-(n) = \beta n$$

Die Mastergleichung lautet:

$$\partial_t p(n,t) = \alpha p(n-1,t) + \beta(n+1)p(n+1,t) - [\alpha + \beta n]p(n,t)$$

Zuerst betrachten wir den Erwartungswert:

$$\partial_t \langle n(t)\rangle = \langle w_+(n(t))\rangle - \langle w^-(n(t))\rangle$$
$$= \alpha - \beta\langle n(t)\rangle$$

Die stationäre Lösung ergibt sich zu:

$$\langle n^* \rangle = \frac{\alpha}{\beta}$$

Beispielprozess Geburt-Sterbeprozess

Die Bedingung für das detaillierte Gleichgewicht lautet:

$$p^*(n)\alpha = p^*(n+1) \cdot \beta \cdot (n+1)$$

n→n-1

damit folgt:

$$p_n = \frac{\alpha}{\beta n} p_{n-1}$$

bzw.

$$p_n = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^n \frac{1}{n!} p_0$$

Wir kennen zwar nicht die Konstante p_0 aber wir wissen, dass p_n normiert sein muss:

$$\sum_{n=0}^{\infty} p_n = 1 = p_0 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^n \frac{1}{n!}$$

Beispielprozess Geburt-Sterbeprozess

$$\sum_{n=0}^{\infty} p_n = 1 = p_0 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^n \frac{1}{n!}$$

Der Term in der Summe hat Ähnlichkeit mit der Poisson-Verteilung:

$$p_n = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}$$

Wir wissen bereits dass die Poisson-Verteilung normiert ist, daraus folgt:

$$p_0 = e^{-\alpha/\beta}$$

Das heisst die Wahrscheinlichkeitsverteilung von n ist durch eine Poisson-verteilung gegeben:

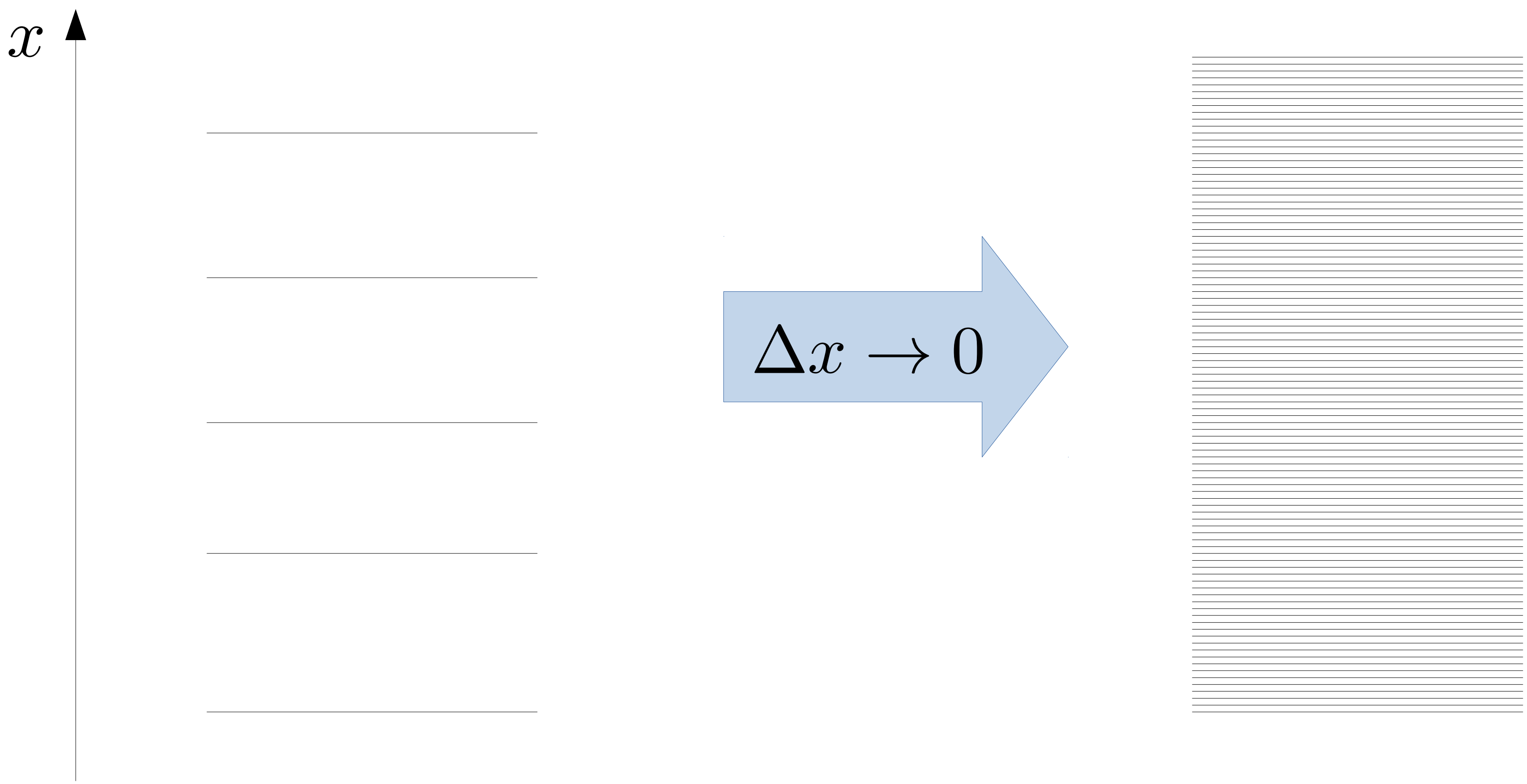
$$p_n = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^n \frac{1}{n!} e^{-\alpha/\beta}$$

→ Es existiert immer eine endliche Wahrscheinlichkeit, dass keine Teilchen vorhanden sind.

Fokker-Planck Gleichung

Ein wichtiger Grenzfall der Mastergleichung ist der Grenzfall kleiner Änderung der stochastischen Variable.

Mastergleichung | **Fokker-Planck Gleichung**



„große Sprünge“
→ x diskret

„infitisimale Sprünge“
→ x kontinuirlich

Übergang zum kontinuirlichen Fall

Kontinuirliche Mastergleichung:

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = \int \tilde{w}(x,x')p(x',t)dx' - \int \tilde{w}(x',x)p(x,t)dx'$$

Übergangsraten als Funktion der Sprungdistanz

$$w(\delta,x) = \tilde{w}(x,x') \qquad \delta = x - x'$$

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = \int w(\delta,x-\delta)p(x-\delta,t)d\delta \quad - \int w(-\delta,x)p(x,t)d\delta$$

Annahme kleiner Sprünge δ: Taylorentwicklung bis zur zweiten Ordnung um den Punkt δ=0:

$$w(\delta,x-\delta)p(x-\delta,t) \approx w(\delta,x)p(x,t) - \delta\frac{\partial}{\partial x}\left(w(\delta,x)p(x,t)\right) + \frac{1}{2}\delta^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(w(\delta,x)p(x,t)\right)$$

Übergang zum kontinuirlichen Fall

Einsetzen in die Mastergleichung liefert:

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = \cancel{\int w(\delta,x)p(x,t)d\delta} - \int \delta \frac{\partial}{\partial x}\left(w(\delta,x)p(x,t)\right)d\delta$$

$$+ \int \frac{1}{2}\delta^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(w(\delta,x)p(x,t)\right)d\delta - \cancel{\int w(-\delta,x)p(x,t)d\delta}$$

p(x,t) kann aus den Integralen gezogen werden kann. Der erste und letzte Term heben sich auf wegen:

$$\int w(\pm\delta,x)d\delta = 1$$

Fokker-Planck Gleichung

Mit den Definitionen:

$$A(x) = \int \delta \cdot w(\delta, x) d\delta$$

$$B(x) = \int \delta^2 \cdot w(\delta, x) d\delta$$

Erhalten wir schließlich:

$$\boxed{\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\big(A(x)p(x,t)\big) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\big(B(x)p(x,t)\big)}$$

Fokker-Planck Gleichung

→ Partielle Differentialgleichung für die zeitliche Entwicklung der kontinuirlichen Wahrscheinlichkeitsdichte.

Fokker-Planck und Langevin Gleichung

Zu jeder stochastischen Differentialgleichung (Langevin-Gleichung):

$$\frac{dx}{dt} = A(x) + \sigma(x)\eta(t) \qquad \sigma^2(x) = B(x)$$

wobei η(t) ein normalverteiltes, „weißes“ Rauschen ist (Wiener Prozess):

$$\langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \delta(t - t')$$

kann man eine entsprechende Fokker-Planck-Gleichung aufstellen:

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = \underbrace{-\frac{\partial}{\partial x}\big(A(x)p(x,t)\big)}_{\text{Drift-Term}} + \underbrace{\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\big(B(x)p(x,t)\big)}_{\text{Diffusions-Term}}$$

Die obige Äquivalenz gilt für additives Rauschen $B(x)=B=const.$ immer. Für zustandsabhängiges (multiplikatives) Rauschen gilt sie nur in der sogenannten Ito-Interpretation des Integrals über die stochastische Kraft.

Beispiel Freie Brownsche Bewegung in 2D

Überdämpfte Brownsche Bewegung:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{1}{\gamma}\vec{F}_Z(t)$$

$$\langle \vec{F}_Z(t')\vec{F}_Z(t'')\rangle = 2\sigma^2\delta(t'-t'')$$

Die zugehörige FP-Gleichung lautet:

$$\frac{\partial p(\vec{r},t)}{\partial t} = \frac{\sigma^2}{\gamma^2}\frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2}p(x,t)$$

$$\frac{\partial p(\vec{r},t)}{\partial t} = D\Delta p(x,t)$$

→ (freie) Diffusions-Gleichung mit Diffusionskoeffizient D.

Lösung für $\boxed{\begin{array}{c}\vec{r}(0)=0 \\ \lim\limits_{\vec{r}\to\infty} p(\vec{r},t)=0\end{array}}$ ⇒ $\boxed{p(\vec{r},t) = \frac{1}{4\pi Dt}e^{-\vec{r}^2/4Dt}}$

Beispiel Brownsche Bewegung mit Drift in 1D

Überdämpfte Brownsche Bewegung mit konstanter Kraft f:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{f}{\gamma} + \frac{1}{\gamma} F_Z(t) \qquad \langle F_Z(t') F_Z(t'') \rangle = 2\sigma^2 \delta(t' - t'')$$

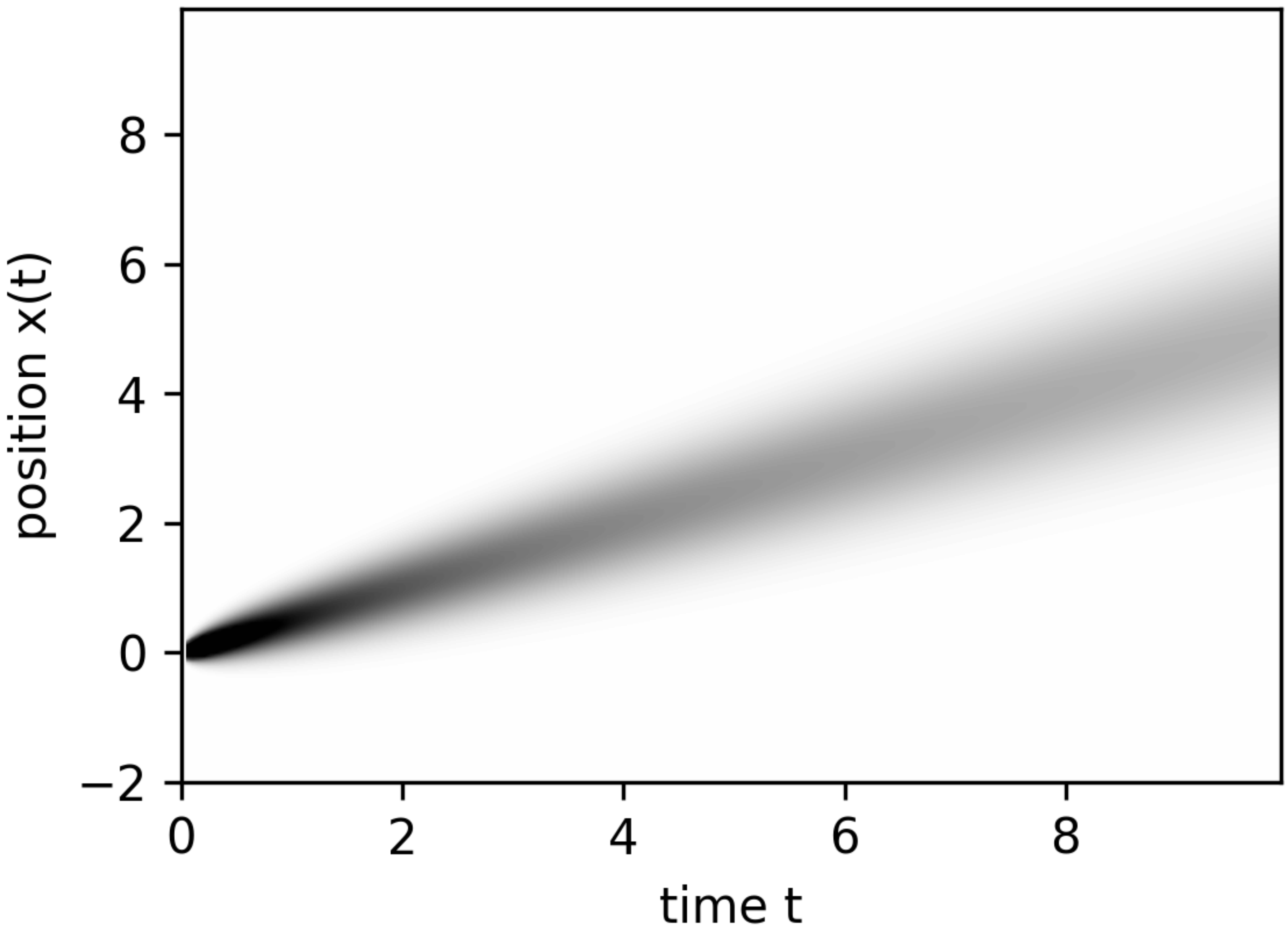
Die zugehörige FP-Gleichung lautet:

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{f}{\gamma} p(x,t)\right) + \sigma^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x,t)$$

Lösung für $\vec{r}(0) = 0$ und $\lim_{\vec{r}\to\infty} p(\vec{r},t) = 0$

$$p(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\sigma^2 t}} e^{-(x - \frac{f}{\gamma} t)^2 / 4\sigma^2 t}$$

Beispiel Brownsche Bewegung mit Drift in 1D



Beispiel Brownsche Bewegung mit Drift in 1D