Evans-Searles fluktuációs tétel
Crooks fluktuációs tétel
Jarzynski egyenlőség

Osváth Szabolcs

Semmelweis Egyetem

Evans-Searles fluktuációs tétel

Denis J Evans, Ezechiel DG Cohen, Gary P Morriss (1993)
Denis J Evans, Debra J Searles (1994)

$$\frac{P(\bar{\Omega}_t = A)}{P(\bar{\Omega}_t = -A)} = e^{At}$$

ahol $\bar{\Omega}_t$ az entrópiatermelés t időre vett időátlaga

$$\frac{P(\Omega = S)}{P(\Omega = -S)} = e^{S}$$

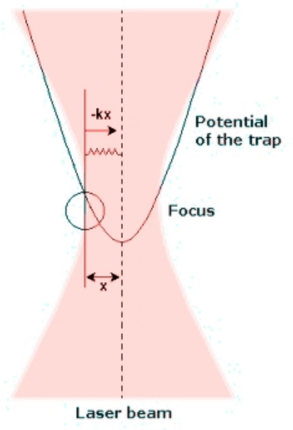
Evans és Searles (2002) Advances in Physics, 51: 1529

Evans-Searles fluktuációs tétel (IFT): a 2. főtétel sértése

$$\frac{P(\bar{\Sigma}_t = A)}{P(\bar{\Sigma}_t = -A)} = e^{At}$$

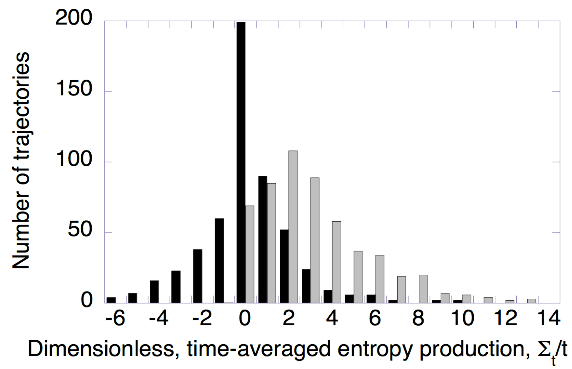
$$\bar{\Sigma}_t = (k_B T)^{-1} \cdot \int v_{opt} \cdot F_{opt}(x) \cdot dx$$

$$\frac{P(\bar{\Sigma}_t < 0)}{P(\bar{\Sigma}_t > 0)} = < e^{-\bar{\Sigma}_t} >_{\Sigma_t > 0}$$



Wang G.M. és mtsi. (2002) Phys. Rev. Lett. 89: 050601

Evans-Searles fluktuációs tétel (IFT): a 2. főtétel sértése

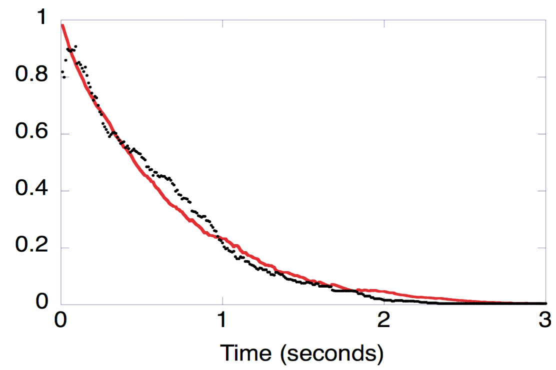


fekete:
2 ms idő alatt

szürke:
10 ms idő alatt

Wang G.M. és mtsi. (2002) Phys. Rev. Lett. 89: 050601

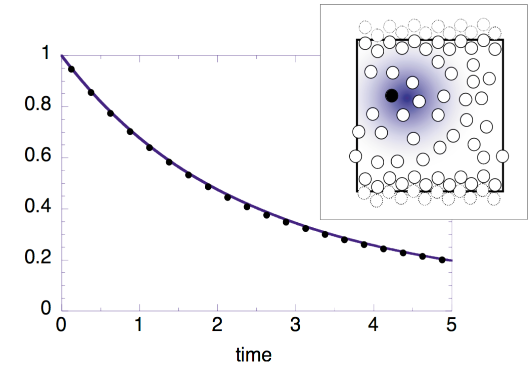
Evans-Searles fluktuációs tétel (IFT): a 2. főtétel sértése



$$\frac{Pr(\Sigma_t < 0)}{Pr(\Sigma_t > 0)} = \langle \exp(-\Sigma_t) \rangle_{\Sigma_t > 0}$$

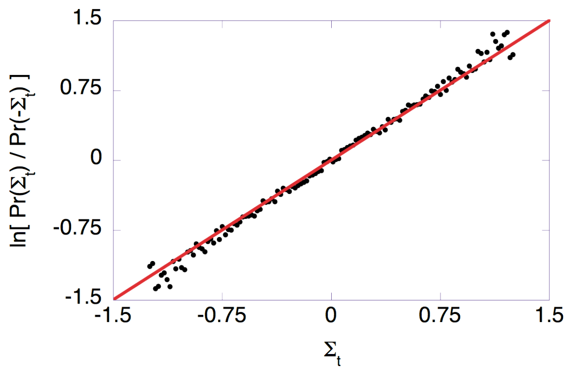
Wang G.M. és mtsi. (2002) Phys. Rev. Lett. 89: 050601

Evans-Searles fluktuációs tétel (IFT): a 2. főtétel sértése



Wang G.M. és mtsi. (2002) Phys. Rev. Lett. 89: 050601

Evans-Searles fluktuációs tétel (IFT): a 2. főtétel sértése

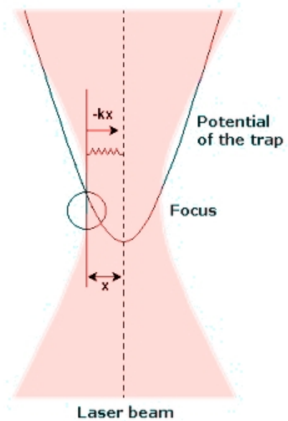


Wang G.M. és mtsi. (2002) Phys. Rev. Lett. 89: 050601

Evans-Searles fluktuációs tétel (DFT): a 2. főtétel sértése

$$\Omega_t(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_t) = \ln\left[\frac{P(\{\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_t\})}{P(\{\mathbf{r}_t, \mathbf{r}_0\})}\right]$$

$$\Omega_t = \frac{1}{2k_B T}(k_0 - k_1)(\mathbf{r}_t^2 - \mathbf{r}_0^2)$$

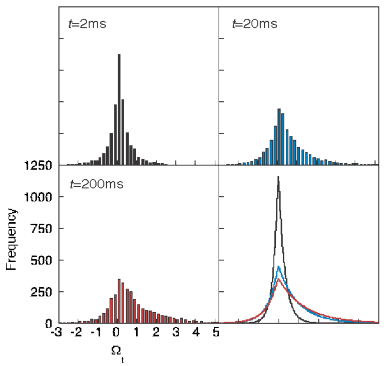


Carberry D.M. és mtsi. (2004) Phys. Rev. Lett. 92: 140601

Evans-Searles fluktuációs tétel (DFT): a 2. főtétel sértése

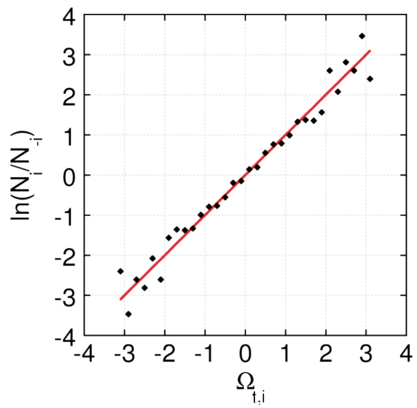
$$\Omega_t(\mathbf{r}_0,\mathbf{r}_t) = \ln\left[\frac{P(\{\mathbf{r}_0,\mathbf{r}_t\})}{P(\{\mathbf{r}_t,\mathbf{r}_0\})}\right]$$

$$\Omega_t = \frac{1}{2k_BT}(k_0-k_1)(\mathbf{r}_t^2-\mathbf{r}_0^2)$$



Carberry D.M. és mtsi. (2004) Phys. Rev. Lett. 92: 140601

Evans-Searles fluktuációs tétel (DFT): a 2. főtétel sértése



Carberry D.M. és mtsi. (2004) Phys. Rev. Lett. 92: 140601

A második főtétel egyenlőtlenség

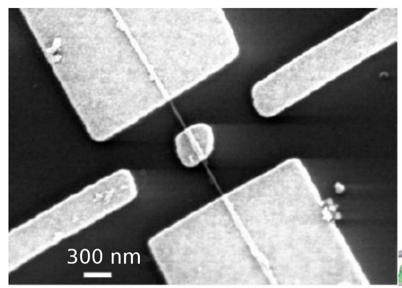
$$\left\langle \overline{\Omega}_t \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \left(A p(\overline{\Omega}_t = A) \right) dA$$

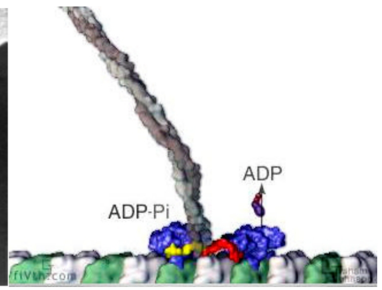
$$= \int_{0}^{\infty} \left(A\, p(\overline{\Omega}_t = A) - A\, p(\overline{\Omega}_t = -A) \right) dA$$

$$= \int_{0}^{\infty} \left(A\, p(\overline{\Omega}_t = A)(1 - e^{-At}) \right) dA$$

$$= \left\langle \overline{\Omega}_t (1 - e^{-\overline{\Omega}_t t}) \right\rangle_{\overline{\Omega}_t > 0} \geq 0, \quad \forall\, t > 0$$

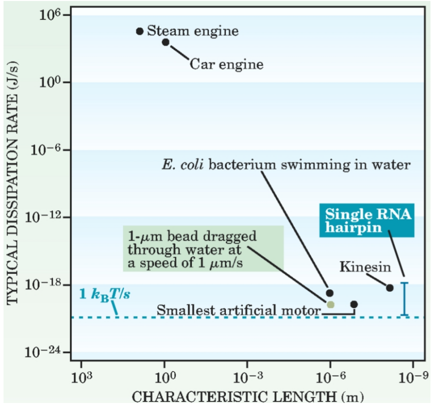
Nano méretű motorok, enzimek





Bustamante és mtsi. (2005) arXiv preprint cond-mat/0511629

Nano méretű motorok, enzimek

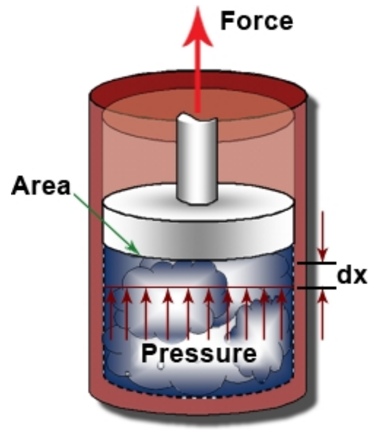


Bustamante és mtsi. (2005) arXiv preprint cond-mat/0511629

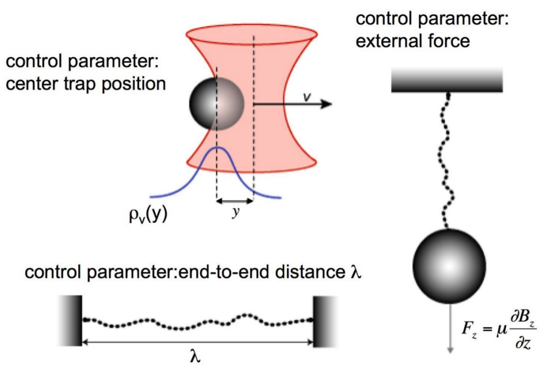
Kontroll paraméter

A kontroll paraméter az a változó aminek a megadásával egyértelműen megadjuk a rendszer makroszkopikus állapotát.

Kontroll paraméter lehet például: térfogat (dugattyú helyzete), nyomás (a dugattyút tartó erő), dugattyú mozgatás sebessége.



Kontroll paraméter



Bustamante, és mtsi (2005) arXiv preprint cond-mat/0511629.

Crooks fluktuációs tétel

Termosztáttal kapcsolatban lévő kis vezetett rendszer (driven system) esetén:

$$\frac{P_F(A \rightarrow B)}{P_R(A \leftarrow B)} = e^{\frac{W - \Delta G}{k_B T}}$$

W az a munka amit akkor végzünk, amikor a rendszert az A kontroll paraméterrel meghatározott állapotból a B-be visszük

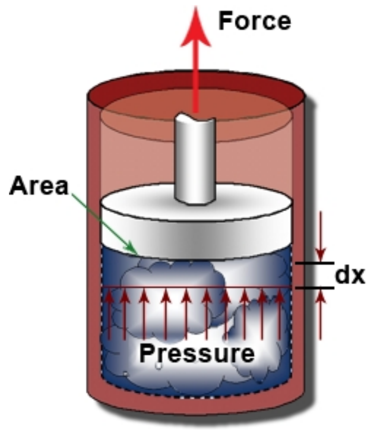
ΔG az A és B kontroll paraméterrel meghatározott állapotok szabadentalpia különbsége

G. E. Crooks, J. Stat. Phys. (1998) 90: 1481

Crooks FT szemléltetése

Mind az előre (F, forward), mind a vissza (R, reverse) utat egyensúlyból indítjuk.

$$\frac{P_F(A \rightarrow B)}{P_R(A \leftarrow B)} = e^{\frac{W-\Delta G}{k_B T}}$$



Crooks FT alapfeltevései

- véges, klasszikus rendszer
- állandó intenzív paraméterekkel jellemzett hőtartályokhoz csatolva
- időben megfordítható mikroszkopikus dinamika
- az entrópia-termelés időtükrözésre előjelt vált

Crooks FT

Rendszerek amik megfelelnek az alapfeltevéseknek molekuláris dinamikai számítások és kísérletek terén:

- egyensúlyban kezdődő folyamatok (nem szükséges, hogy egyensúlyi állapotokon keresztül menjen, és az se, hogy egyensúlyban végződjön)

- idő-szimmetrikus mikroszkopikus dinamikájú nemegyensúlyi steady state rendszer

Jarzynski egyenlőség

Nemegyensúlyi átalakulások során végzett munkát kapcsolja össze a kezdeti és végállapotok közötti szabadentalpia különbséggel.

$$\langle e^{\frac{-W}{k_B T}} \rangle = e^{\frac{-\Delta G}{k_B T}}$$

W az a munka amit akkor végzünk, amikor a rendszert az A kontroll paraméterrel meghatározott egyensúlyi állapotból a B kontroll paraméterrel meghatározott egyensúlyi állapotba visszük. Az átalakulás nem szükséges, hogy egyensúlyi állapotokon keresztül történjen.

C. Jarzynski, Phys. Rev. Lett. (1997) 78: 2690

Jarzynski egyenlőség

Hidat teremt az egyensúlyi termodinamika és a nem egyensúlyban végzett mérések között.

Az átalakulás során az intenzív termodinamikai paraméterek nem kell definiáltak legyenek.

A kontroll paraméter végső értékén lejátszódhat egy ekvilibráció. Ez nem jár munkavégzéssel

A fluktuációs tételek kísérleti ellenőrzése

Általános stratégia:

- mind az egyensúlyi, mind a nemegyensúlyi tartomány elérhető kell legyen a kísérletekben

- kicsi rendszer, rövid ideig, kicsi erők hatása alatt

- energiát (illetve munkát) kell mérni a $k_B \cdot T$ töredék részének pontosságával

- a kísérlet sokszor megismételhető kell legyen

A Jarzynski egyenlőség, a Crooks FT és az Evans-Searles FT kapcsolata

- A Crooks FT előáll az Evans-Searles FT-ből ha a kezdeti állapotra feltesszük, hogy steady state vagy egyensúlyi.

- A Crooks FT levezethető az Evans-Searles FT-nél általánosabb feltételekből is.

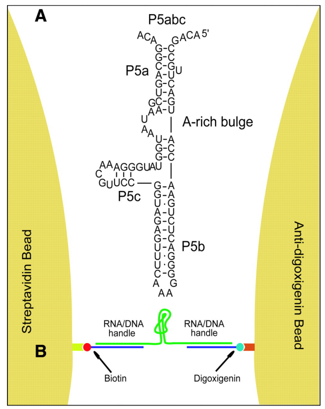
- A Jarzynski egyenlőség levezethető a Crooks FT-ből, ha feltesszük, hogy mind a kezdeti, mind a végállapot egyensúlyi.

- A Crooks FT általában robusztusabban alkalmazható a kísérleti eredményekre mint a Jarzynski egyenlőség, és pontosabb eredményt ad a szabadentalpia különbségre.

Jarzynski egyenlőség ellenőrzése

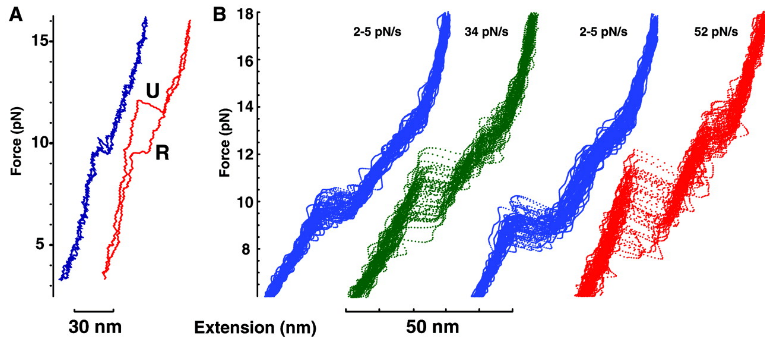
Az egyes trajektóriák során végzett munkát az optikai csapda által kifejtett erő-elmozdulás függvényből számolták.

$$w = \sum F_i \cdot \Delta x_i$$



Liphardt J és mtsi. (2002) Science 296: 1832

Jarzynski egyenlőség ellenőrzése



Liphardt J és mtsi. (2002) Science 296: 1832

Jarzynski egyenlőség ellenőrzése

A szabadentalpia különbség becslése három eltérő módon:

átlag munka
(termodinamika, kvázisztatikus) $W_A = \langle w \rangle$

fluktuáció disszipáció tétel alapján
(egyensúly közeli esetre) $W_{FD} = \langle w \rangle - \frac{\sigma^2}{2 \cdot k_B T}$

Jarzynski egyenlőség alapján
(egyensúlytól tetszőlegese távol lehet) $W_{JE} = -k_B T \cdot \ln\left(\langle e^{\frac{-W}{k_B T}} \rangle\right)$

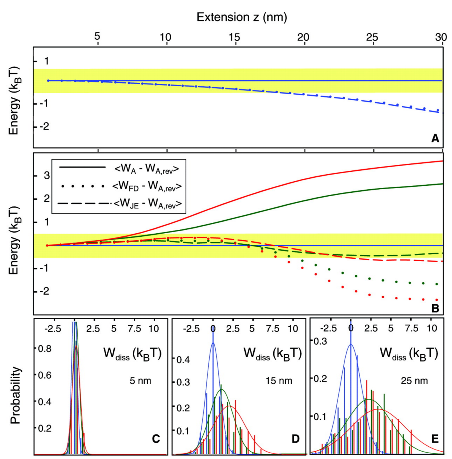
Liphardt J és mtsi. (2002) Science 296: 1832

Jarzynski egyenlőség ellenőrzése

A:
reverzíbilis tartományban

B:
irreverzíbilis tartományban

C, D, E:
w munka eloszlása
eltérő távolságoknál



kék: 2-5 pN/s; zöld: 34 pN/s; piros: 52 pN/s

Jarzynski egyenlőség ellenőrzése - összefoglaló

- a szabadentalpia megállapításának pontossága: 0.5 $k_B T$

- a Jarzynski egyenlőség adta az egyensúlytól távoli mérések esetében a legjobb becslést (1 $k_B T$-n belül)

- a Jarzynski egyenlőség lehetővé tette, hogy nemegyensúlyi mérésekből egyensúlyra vonatkozó szabadentalpia különbséget nyerjenek

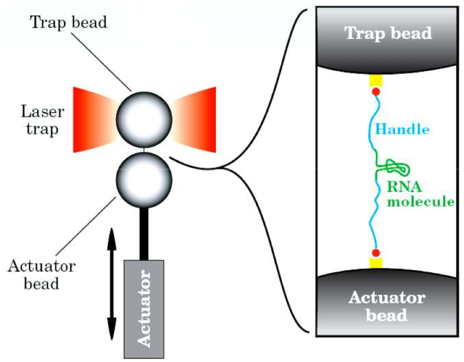
- a Jarzynski egyenlőségből számolt szabadentalpia lassan konvergál az egyensúlytól nagyon távol (sok mérés kell)

Liphardt J és mtsi. (2002) Science 296: 1832

Crooks fluktuációs tétel ellenőrzése

$$\frac{P(A \rightarrow B)}{P(A \leftarrow B)} = e^{\frac{W-\Delta G}{k_B T}}$$

$$W = \sum F_i \cdot \Delta x_i$$



vírus RNS erővezérelt kigombolyítása lézercsipesszel

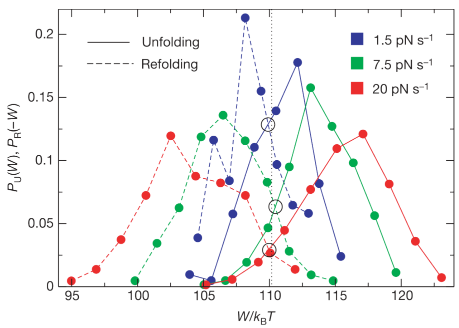
Collin D és mtsi. (2005) Nature 437: 231

Crooks fluktuációs tétel ellenőrzése

RNS hajtű erő vezérelt kigombolyítása lézercsipesszel különböző húzási sebességeknél

$\Delta G = 110.3 \pm 0.5\ k_B T$

$$\frac{P(A \rightarrow B)}{P(A \leftarrow B)} = e^{\frac{W-\Delta G}{k_B T}}$$

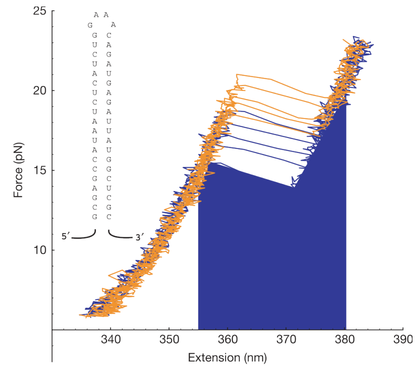


Collin D és mtsi. (2005) Nature 437: 231

Crooks fluktuációs tétel ellenőrzése

$$W = \sum F_i \cdot \Delta x_i$$

A végzett munka az erő-megnyúlás görbe integrálja.



Collin D és mtsi. (2005) Nature 437: 231

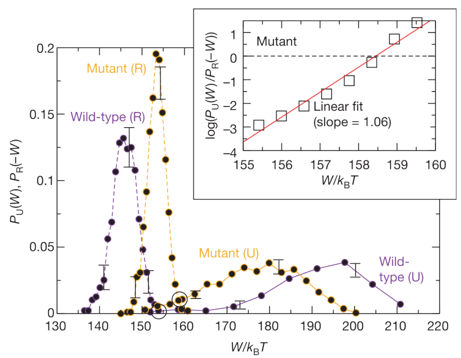
Crooks fluktuációs tétel ellenőrzése

S15 three-helix junction

A valószínűségek függnek a húzási sebességtől, de az arányuk és metszéspontjuk helye nem függ.

mutáns RNS: egyensúlytól nagyon távol

$$\frac{P(A \rightarrow B)}{P(A \leftarrow B)} = e^{\frac{W-\Delta G}{k_B T}}$$

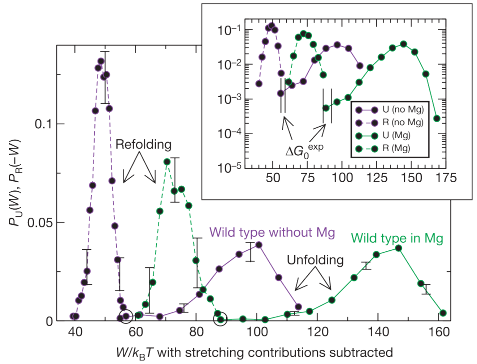


Collin D és mtsi. (2005) Nature 437: 231

Mg $^{2+}$ RNS stabilizáló hatása a Crooks FT alapján

A Mg^{2+} hozzájárulása az RNS szerkezet húzással szembeni stabilitásához:

$\Delta\Delta G = 31.7 \pm 2\ k_B T$



Collin D és mtsi. (2005) Nature 437: 231

Crooks FT ellenőrzése - összefoglaló

- a Crooks FT jól írta le a méréseket (még az egyensúlytól nagyon távoli tartományban is!!)

- nemegyensúlyi mérésekből egyensúlyra vonatkozó szabadentalpia különbséget nyertek

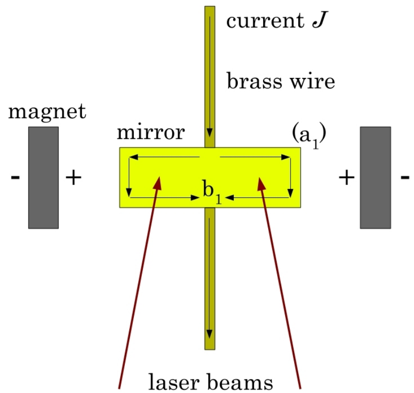
- a szabadentalpiakülönbség pontossága: 0.5 k_BT

- kimérhető volt a Mg^{2+} ionok RNS szerkezetet stabilizáló hatása

Collin D és mtsi. (2005) Nature 437: 231

Jarzynski és Crooks ellenőrzése makroszkopikus rendszeren

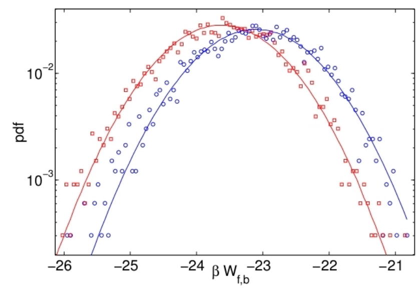
torziós inga mágneses térrel vezérelt kitérítése



Douarche és mtsi. (2005) Europhysics Letters 70: 593

Jarzynski és Crooks ellenőrzése makroszkopikus rendszeren

A Crooks FT és a Jarzynski egyenlőség helyesen írja le a vizsgált izoterm rendszer Gauss eloszlást követő fluktuációit.

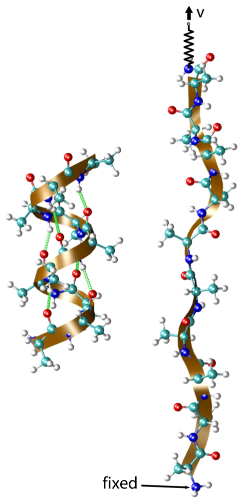


Douarche és mtsi. (2005) Europhysics Letters 70: 593

Jarzynski egyenlőség alkalmazása molekuláris dinamikai szimulációkban

helikális deka-alanine
kigombolyodása

$\Delta G_{számolt}$ = 21.4 kcal/mol



Park, és mtsi. (2003)
J. Chem. Phys. 119: 3559.

Mechanikai kigombolyítás szabadentalpia felszíne

$$e^{-\beta A(z)} = \langle e^{-\beta W(z)} \rangle$$

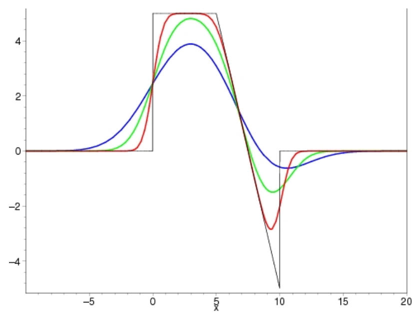
$$W(z) \equiv W[z = z(t)] = \int_{z(0)}^{z(t)} F dz$$

$$e^{-\beta A(z)} = \int dq e^{-\beta G_0(q) - \beta k (q-z)^2/2}$$

Hummer és Szabó (2010) PNAS 107: 21441

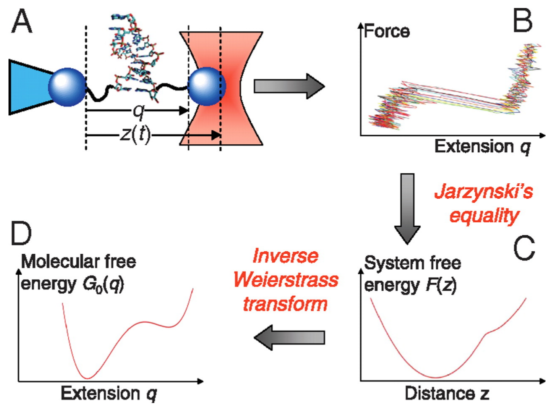
Weierstrass transzformáció!

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(y)\, e^{-\frac{(x-y)^2}{4}}\, dy$$



$$e^{-\beta A(z)} = \int dq e^{-\beta G_0(q) - \beta k (q-z)^2/2}$$

Mechanikai kigombolyítás szabadentalpia felszíne



Hummer és Szabó (2010) PNAS 107: 21441