

Crooks fluktuációs tétel és Jarzynski egyenlőtlenség

Osváth Szabolcs

Semmelweis Egyetem

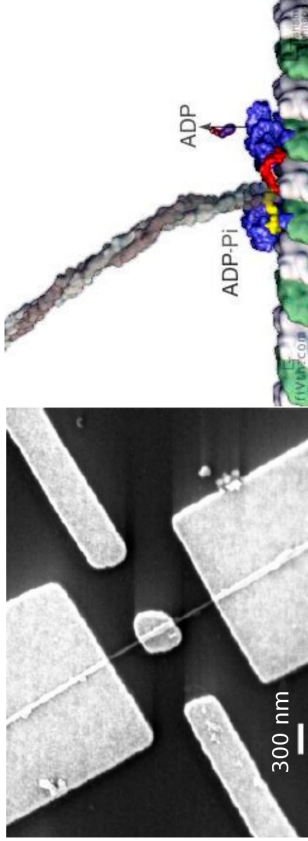
Életfolyamatok leírása: kis rendszerek nemegyensúlyi termodinamikája

- Életfolyamatok:
- az egyensúlytól távol
 - kis rendszerekben

Evans-Searles fluktuációs tétel (FT) az entrópiatermelésre

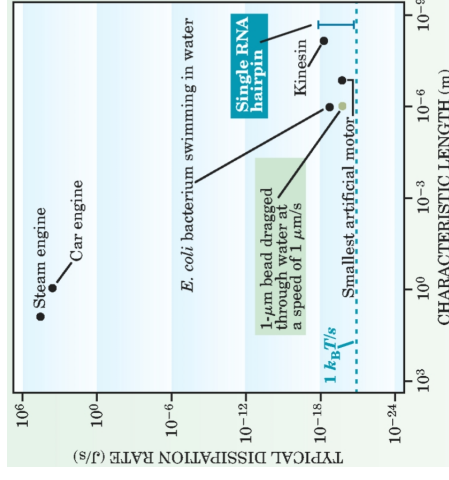
$$\frac{P(\Omega = A)}{P(\Omega = -A)} = e^A$$

Nano méretű motorok, enzimek



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

Nano méretű motorok, enzimek

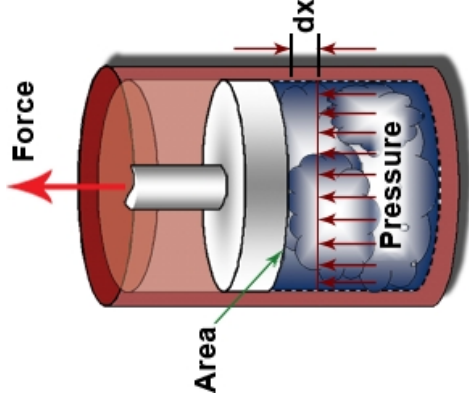


Bustamante és mtsi. (2005) arXiv preprint cond-mat/0511629

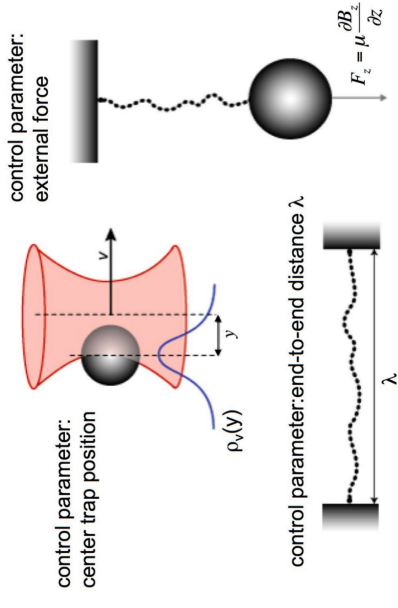
Kontroll paraméter

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 mozgás 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

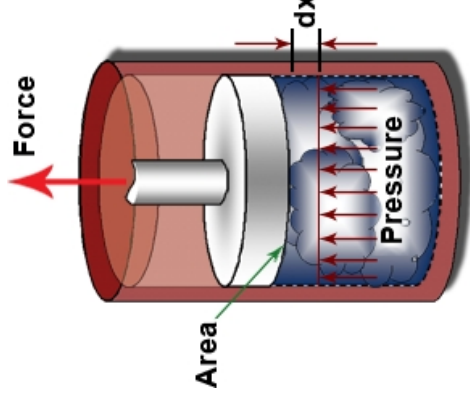
ΔG az A és B kontroll paraméterrel meghatározott állapotok szabadentalpia különbsége

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

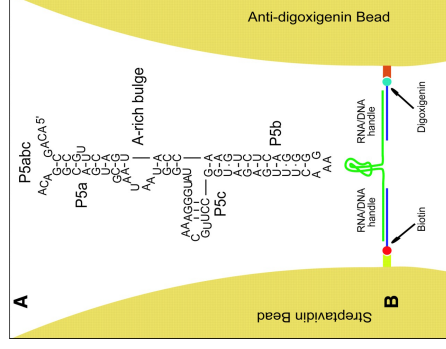
A Jarzynski egyenlőség, a Crooks FT és az Evans-Searles FT kapcsolata

- 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.

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



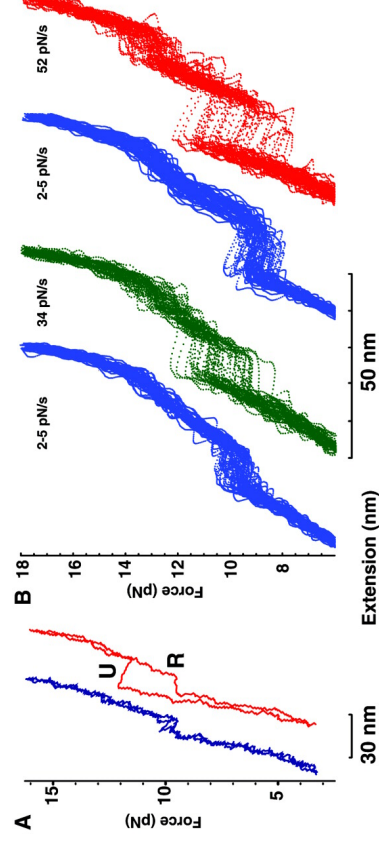
Liphardt J és mtsi. (2002) Science 296: 1832

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

Jarzynski egyenlőség ellenőrzése



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

Jarzynski egyenlőség ellenőrzése

A szabadentalpia különbség becslése három eltérő módon:

$$W_A = \langle w \rangle$$

átlag munka
(termodinamika, kvázisztatikus)

$$W_{FD} = \langle w \rangle - \frac{\sigma^2}{2 \cdot k_B T}$$

fluktuáció disszipáció tétel alapján
(egyensúly közeli esetre)

$$W_{JE} = -k_B T \cdot \ln \left(\left\langle e^{\frac{-W}{k_B T}} \right\rangle \right)$$

Jarzynski egyenlőség alapján
(egyensúlytól tetszőlegese távol lehet)

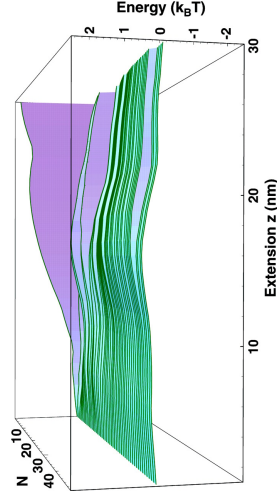
Liphardt J és mtsi. (2002) Science 296: 1832

Jarzynski egyenlőség ellenőrzése

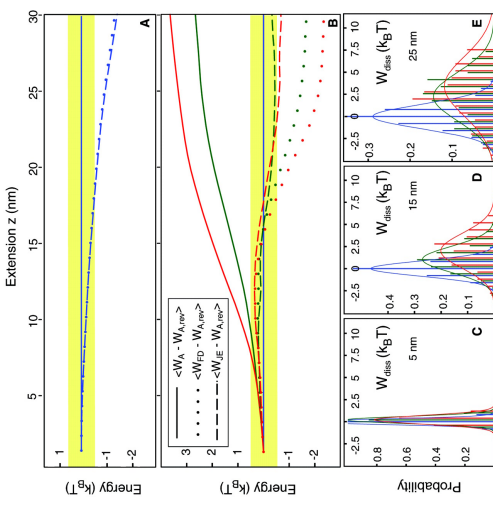
A Jarzynski egyenlőségből számolt szabadentalpia lassan konvergál ahogy nő a mérések száma

$$\Delta G = 59.6 \pm 0.2 k_B T$$

zöld: 34 pN/s
piros: 52 pN/s



Jarzynski egyenlőség ellenőrzése



A: reverzibilis tartományban

B: irreverzibilis 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

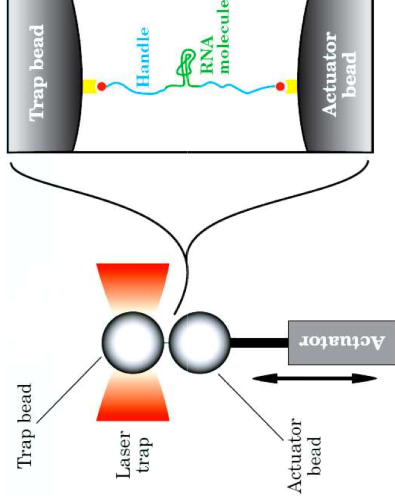
- a szabadentalpia megállapításának pontossága: $0.5 k_B T$
- a Jarzynski egyenlőség adta az egyensúlytól távoli mérések esetében a legjobb becslést ($0.1 k_B T$ -n belül)
- a Jarzynski egyenlőség lehetővé tette, hogy nemegyensúlyi mérésekből egyensúlyra vonatkozó szabadentalpia különbséget nyerjenek
- 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 lézercsippessel

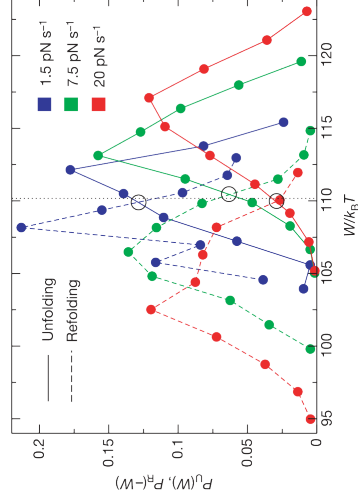
Collin D és mtsi. (2005) Nature 437: 231

Crooks fluktuációs tétel ellenőrzése

RNS hajtó erő vezérelt kigombolyítása lézercsippessel különböző húzási sebességeknél

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

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

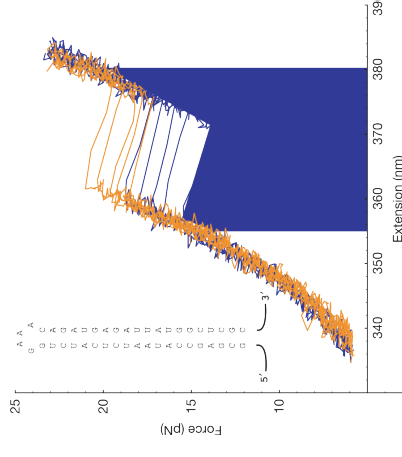


Collin D és mtsi. (2005) Nature 437: 231

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

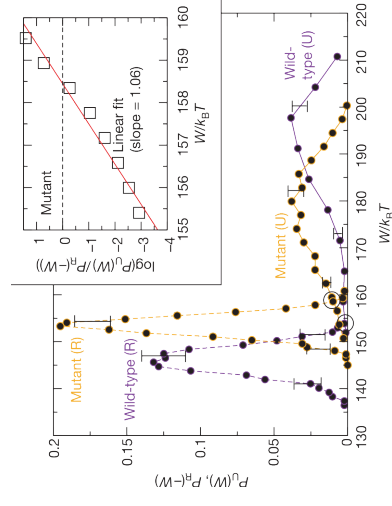
Crooks fluktuációs tétel ellenőrzése

S15 three-helix junction

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

mutáns RNS: egyensúlytól nagyon távol

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

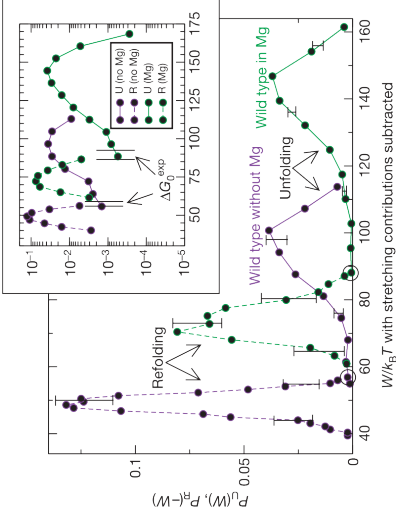


Collin D és mtsi. (2005) Nature 437: 231

Mg²⁺ RNS stabilizáló hatása a Crooks FT alapján

A Mg²⁺ hozzájárulása az RNS szerkezet húzással szembeni stabilizálásához:

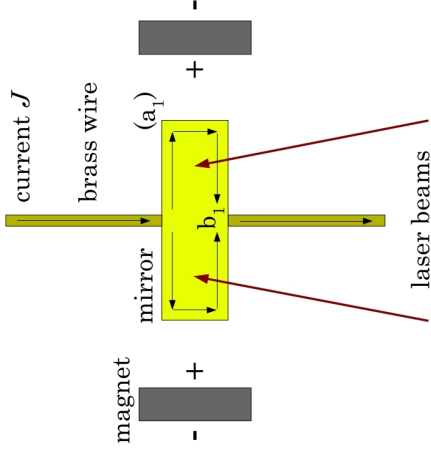
$$\Delta\Delta G = 31.7 \pm 2 k_B T$$



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

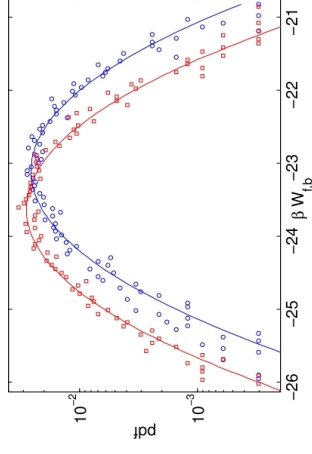
Crooks FT ellenőrzése - összefoglaló

- 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: $0.5 k_B T$
- kimérhető volt a Mg²⁺ ionok RNS szerkezetet stabilizáló hatása

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

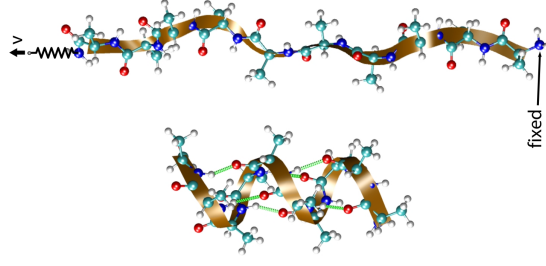
Jarzynski és Crooks ellenőrzése makroszkopikus rendszeren

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



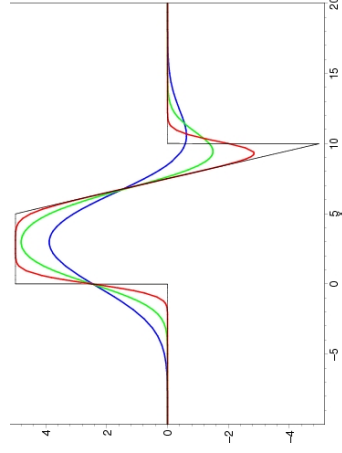
helikális deka-alanine
kigombolyodása

$$\Delta G_{\text{számolt}} = 21.4 \text{ kcal/mol}$$

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

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

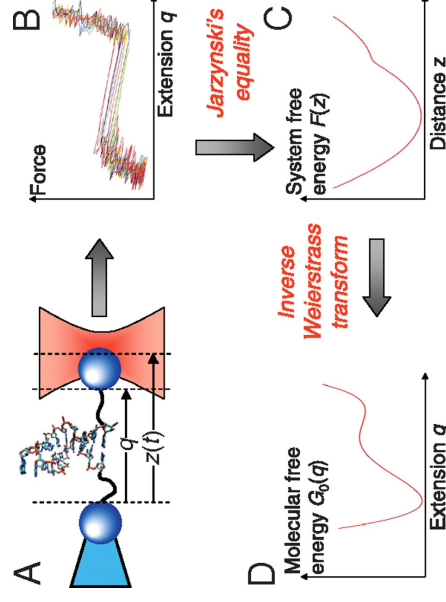
$$e^{-\beta A(z)} = \langle e^{-\beta W(z)} \rangle$$

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

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

Hummer és Szabó (2010) PNAS 107: 21441

Mechanikai kigombolyítás szabadentalpia felszíne



Hummer és Szabó (2010) PNAS 107: 21441