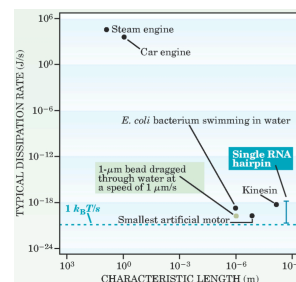


## Evans-Searles fluktuációs tétel Crooks fluktuációs tétel Jarzynski egyenlőség

*Osváth Szabolcs*

Semmelweis Egyetem

## Nano méretű motorok, enzimek



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

## Evans-Searles fluktuációs tétel

Denis J Evans, Ezechiele 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

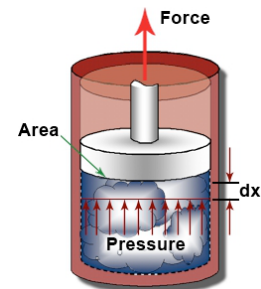
$$\frac{P(\Omega = S)}{P(\Omega = -S)} = e^S$$

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

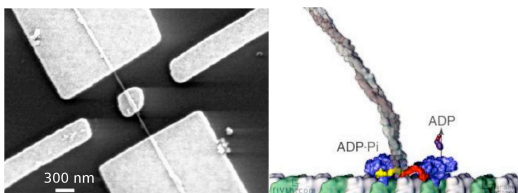
## Kontroll paraméter

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.

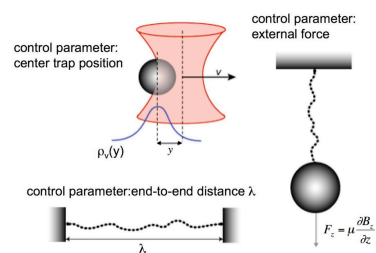


## Nano méretű motorok, enzimek



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

## Kontroll paraméter



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

### Crooks fluktuációs tétel

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

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

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

$\Delta G$  az  $A$  és  $B$  kontroll paraméterrel meghatározott állapotok szabadentalpia különbsége

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

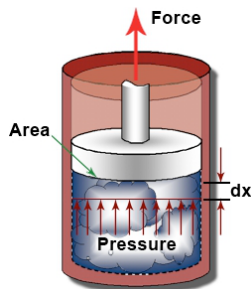
### Crooks FT alapfeltevései

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

### Crooks FT szemléltetése

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

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

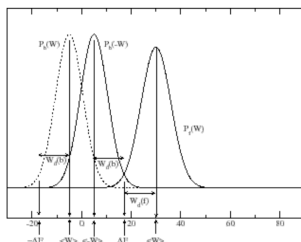


### Crooks FT

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

- idő-szimmetrikus mikroszkopikus dinamikájú nemegyensúlyi steady state rendszer
- egyensúlyban kezdődő folyamatok (nem szükséges, hogy egyensúlyi állapotokon keresztül menjen, és az se, hogy egyensúlyban végződjön)

### Crooks FT – mikroszkopikus munkák eloszlása



### 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.

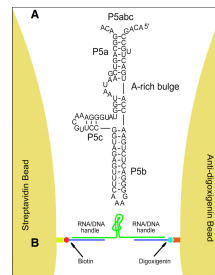
Az átalakulás során az intenzív termodinamikai paraméterek nem kell definiáltak legyenek.

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

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

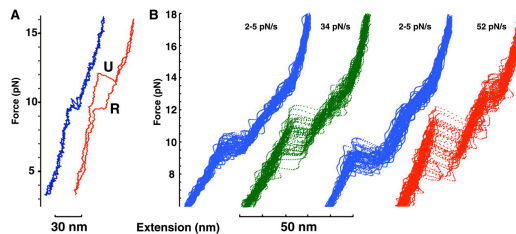
A Crooks FT előáll az Evans-Searles FT-ből ha a kezdeti állapotra feltesszük, hogy steady state vagy egyensúlyi.

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



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

### A fluktuációs tételek kísérleti ellenőrzése

Általános stratégia:

kicsi rendszer, rövid ideig, kicsi erők hatása alatt

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

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

a kísérlet sokszor megismételhető kell legyen

### 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 tetszőlegesen távol lehet)  $W_{JE} = -k_B T \cdot \ln \left( \langle e^{\frac{-w}{k_B T}} \rangle \right)$

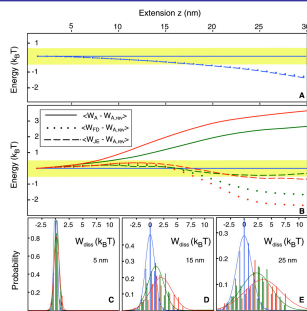
Liphardt J és mtsi. (2002) Science 296: 1832

### Jarzynski egyenlőség ellenőrzése

A:  
reverzibilis tartományban

B:  
irreverzibilis tartományban

C, D, E:  
W munka eloszlása  
eltérő távolságoknál

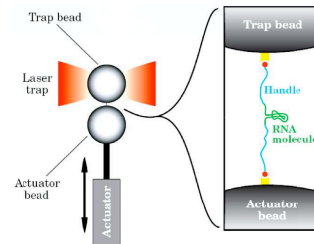


kék: 2-5 pN/s; zöld: 34 pN/s; piros: 52 pN/s

### Crooks fluktuációs tétel ellenőrzése

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

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



vírus RNS erővezérelt kigombolyítása lézercsipesszel

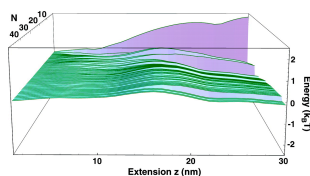
Collin D és mtsi. (2005) Nature 437: 231

### Jarzynski egyenlőség ellenőrzése

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

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

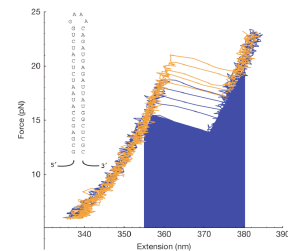
zöld: 34 pN/s  
piros: 52 pN/s



### 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

### 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)

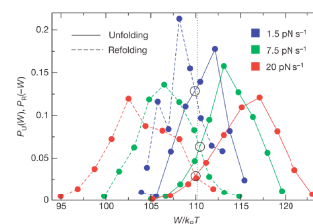
Liphardt J és mtsi. (2002) Science 296: 1832

### Crooks fluktuációs tétel ellenőrzése

RNS hajtó erő vezérelt kigombolyítása lézercsipesszel különböző húzási sebességeknél

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

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



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

### Crooks fluktuációs tétel ellenőrzése

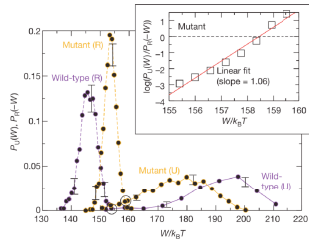
S15 three-helix junction

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

egyensúlytól nagyon távol

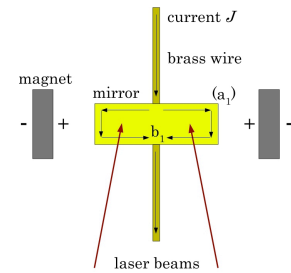
$$\frac{P(A \rightarrow B, W)}{P(A \leftarrow B, -W)} = e^{\frac{W - \Delta G}{k_B T}}$$

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



### Jarzynski és Crooks ellenőrzése makroszkopikus rendszeren

torziós inga mágneses térrel vezérelt kitérítése

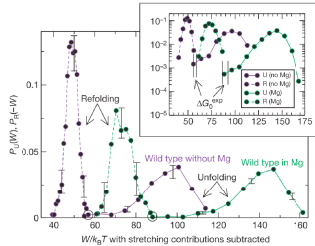


Douarche és mtsi. (2005) Europhysics Letters 70: 593

### Mg<sup>2+</sup> RNS stabilizáló hatása a Crooks FT alapján

A Mg<sup>2+</sup> hozzájárulása az RNS szerkezet húzással szembeni stabilitásához:

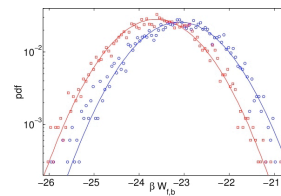
$$\Delta \Delta G = 31.7 \pm 2 k_B T$$



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

### 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

### Crooks FT ellenőrzése - összefoglaló

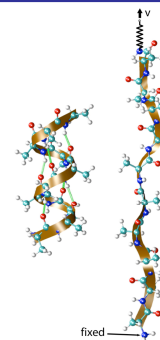
- a Crooks FT jól írta le a méréseket (még az egyensúlytól nagyon távoli tartományban is!!)
- nemegyensúlyi mérésekből egyensúlyra vonatkozó szabadentalpia különbséget nyertek
- a szabadentalpiakülönbség pontossága:  $0.5 k_B T$
- kimérhető volt a Mg<sup>2+</sup> ionok RNS szerkezetet stabilizáló hatása

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

### 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.

## Mechanikai kigombolyítás szabadentalpia felszíne

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

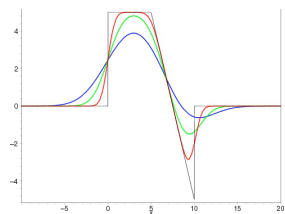
$$W(z) \equiv W[z = z(t)] = \int_{z(0)}^{z(t)} F dz$$

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

Hummer és Szabó (2010) PNAS 107: 21441

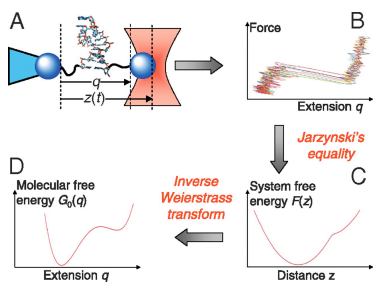
## Weierstrass transzformáció!

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



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

## Mechanikai kigombolyítás szabadentalpia felszíne



Hummer és Szabó (2010) PNAS 107: 21441