

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

微觀系統裡的能量傳輸

Energy Transduction in Microscopic
Systems

研究生：謝宏慶

指導教授：張正宏 副教授

中華民國九十七年七月

微觀系統裡的能量轉換

Energy Transduction in Microscopic Systems

研究生：謝宏慶

Student : H.-Q. Xie

指導教授：張正宏

Advisor : C.-H. Chang

國立交通大學

物理研究所



Submitted to Institute of Physics College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Physics

August 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

微觀系統理的能量轉換

學生：謝宏慶

指導教授：張正宏

國立交通大學物理研究所碩士班

摘要

在巨觀系統裡，對系統而言 **Fluctuation** 很小，所以影響並不大，系統的行為仍然可以被古典的熱力學簡單的描述。但是在微觀系統裡，**Fluctuation** 對系統的平均行為會產生明顯且重大的誤差。所以 **Fluctuation Theorem** 最近的發展方向則是朝向處裡微觀系統裡的 **fluctuation** 問題為主。在 1997 年 Christopher Jarzynski 對非平衡系統中的能量改變提出了一條非平衡的等式，稱作 Jarzynski equality[1]。而在本篇論文裡，我們將從 **Fluctuation** 理論與 Jarzynski Equality 著手，去探討在微觀系統裡的能量轉換。



Energy Transduction in Microscopic systems

Student: H.-Q. Xie

Advisor: Dr. C.-H. Chang

Institute of Physics
National Chiao Tung University

Abstract

In macroscopic system, fluctuation of the system is very small and cannot lead to observable and significant deviations from the system's average behavior, the system behavior also can describe by the classical thermodynamics. But in small system, the fluctuations can lead to observable and significant deviations from the system's average behavior. So, we cannot well describe the behavior of systems by classical thermodynamics. Therefore, fluctuation theorems embody recent developments toward a unified treatment of arbitrarily large fluctuations in small systems. In 1997, Christopher Jarzynski showed nonequilibrium equality for the free energy difference, called the Jarzynski equality. In this thesis we will discuss the energy transduction in microscopic system by the fluctuation theorem and Jarzynski equality.



誌謝

很高興能來到交通大學物理所學習，在兩年裡學到物理的相關知識。相當感謝物理所兩年來的栽培，也感謝班上同學的幫忙，讓我在這兩年過得非常充實也非常快樂。還記得在碩一時，大家爲了期中期末考一起的努力，一起找考古題，一起討論功課的情景；在碩二時大家一起做研究，一起討論，雖然大家做的內容都不一樣，但是你們還是樂意幫忙，謝謝你們的幫忙，讓我能順利畢業。另外還要特別感謝學長們的幫忙，讓我在研究上能順利，特別是宗哲、昆憲、邦杰、德明、永順還有唐平翰等學長的協助，謝謝你們。



目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
謝誌.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	v
第一章緒論.....	1
第二章理論基礎.....	3
第三章實驗與研究結果.....	16
第四章結論.....	38
參考文獻.....	40



圖目錄

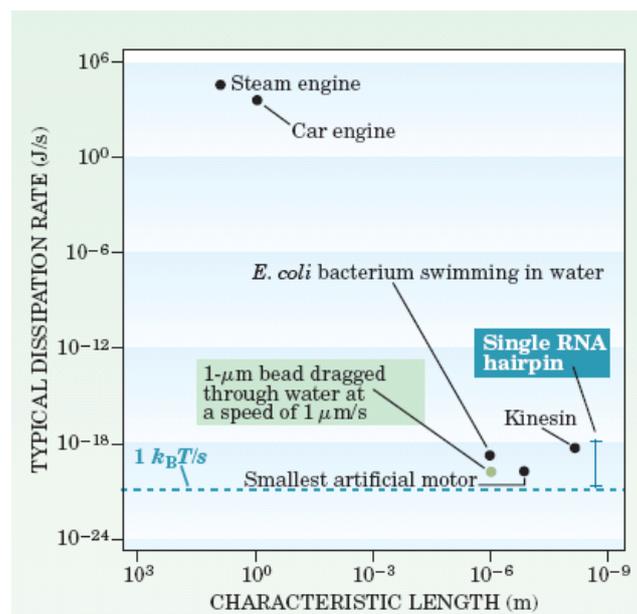
圖 (1.1).....	1
圖 (3.1).....	19
圖 (3.2).....	21
圖 (3.3).....	22
圖 (3.4).....	24
圖 (3.5).....	24
圖 (3.6).....	25
圖 (3.7).....	27
圖 (3.8).....	27
圖 (3.9).....	28
圖 (3.10).....	31
圖 (3.11).....	33
圖 (3.12).....	34
圖 (3.13).....	35
圖 (3.14).....	35
圖 (3.14).....	36



第一章 緒論

在 90 年代以前，人類對於微小系統之間的能量傳輸與耗散都沒有一個好的實驗方法。然而因着在微小系統裡實驗技術的進步，改善了這樣的情形。在同時期裡，理論學家也發現了幾個結果相同的 Fluctuation Theorems (FTs)，而這些理論也在實驗上得到了驗證。已過的十幾年間，在對微觀系統裡能量 Fluctuation 的實驗與理論上都有許多進步。物理學家也慢慢的從微觀系統裡的非平衡統計實驗與理論上獲取許多新的知識。

在巨觀系統裡，對系統而言 Fluctuation 很小，所以影響並不大，系統的行為仍然可以被古典的熱力學簡單的描述。但是在微觀系統裡，在系統平衡時，Fluctuation 就開始影響系統的行為；而系統在非平衡時，Fluctuation 對其影響更大。在這樣的系統裡，古典的熱力學就很不好去描述它。例如：Kinesin，它是一個分子馬達，專門負責沿著 microtubules 載運 sub-cellular cargoes。Kinesin 平均每一步前進 8nm 花費 10-15 毫秒，而它的主要能源來自 ATP (adenosine triphosphate) 的水解。水解一個 ATP 約釋放 $20kT$ (k 是 Boltzmann's const, T 是溫度) 的能量，而 Kinesin 前進一步所耗的能量是 $12kT$ ，它的效率高達 60%，每秒耗散 $650 kT$ 的能量。這是在一般巨觀系統裡不會出現的高效率。然而這在微觀系統裡卻是常見，如圖(1.1) 裡我們看到，當系統越小，能量耗散也越少。



圖(1.1) 能量的耗散與系統的大小關係圖。

所以FT最近的发展方向则是朝向处裡微觀系統裡的fluctuation問題為主。一個非平衡的系統通常可以藉由系統與熱庫之間不可逆的能量耗散所描繪。在平衡系統裡，系統與熱庫之間沒有能量的耗散，所以釋放(如外界作功，或化學反應)的能量與吸收(系統本身動能與位能的改變)的必須相同。但在非平衡系統裡，釋放與吸收的能量並不會一樣。在90年代的中期，發現了兩個重要的Fluctuation Theorems。Denis Evans和Dedra Searles發現了一個從系統平衡態到非平衡態之間的FT。Giovanni Gallavotti和Eddie Cohen發現了另一個穩定系統裡的FT。這兩個理論也在數值實驗裡被驗證了。並且得到，在一個穩定系統裡，由於外在的原因，導致能量傳輸到熱庫裡。我們可以從其中平均熱量的傳輸得到平均的entropy的改變

$$\langle \Delta S \rangle = \frac{\langle \Delta Q \rangle}{T}$$

這裡S是entropy，Q是熱量。因系統與熱庫之間的熱交換導致entropy的產生率(σ)則為：

$$\sigma = \frac{Q}{Tt}$$

這裡t表示傳輸的反應時間。Gallavotti 和Cohen則建立了一條系統在穩定狀態下，耗散與汲取(從熱庫汲取)熱量時，entropy產生率機率分佈的數學式：

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{k}{t} \ln \frac{P_t(\sigma)}{P_t(-\sigma)} = \sigma$$

這裡 $P_t(\sigma)$ 表示與時間無關entropy的產生率的機率分佈。

在1997年Christopher Jarzynski對非平衡系統中的能量耗散(Free-energy的改變)提出了一條非平衡的等式，稱作Jarzynski equality[1]。Jarzynski equality是一條介於非平衡統計與平衡統計的等式。它的推導是藉由一個由外力作功並且與熱庫有交互作用的Hamiltonian系統所推導出來的[2]。對Jarzynski equality而言，我們可以從一個非平衡的系統得到我們從平衡系統所算得的物理量。

$$\Delta F = -\beta^{-1} \ln \langle e^{-\beta W} \rangle$$

在這裡 $\beta = 1/kT$ 。而在許多時候 Jarzynski equality 也常被表示成下面的形式：

$$\langle e^{-\beta W_{dis}} \rangle = 1$$

這裡 $W_{dis} = W - \Delta F$ ，表示被耗散的功。而且 Jarzynski equality 也已經在許多地

方被驗證了。像是經由單一分子的光學實驗(利用原子力顯微鏡或 optical tweezers 使單分子產生力學反應的非平衡或數值實驗)[3][4]。

在我們的論文裡，首先在第二章我們會簡介 Jarzynski equality。然後在第三章裡，我們將從微觀的系統切入，藉由利用數值模擬的實驗去探究在微觀系統裡的 Jarzynski equality。並且進一步利用我們所得到的結果的去探討在微觀系統裡的能量傳輸與耗散。另外在第三章的末了，我們將去模擬一種叫 Oscillatory Tweezers 的技術，這是近幾年出現的技術，是利用快速震盪 optical tweezers 來拉伸分子的技術，而我們將利用數值實驗去探討其中的細節。



第二章 理論基礎

2.1 Jarzynski Equality 推導

在物理系統中，Free Energy 是一個相當重要的指標，因為所有與熱庫有相連的物理系統都喜歡處於 Free Energy 最小的狀態之下，所以 Free Energy 變化就決定了一個物理系統的演化；然而雖然 Free Energy 在物理系統中佔有相當重要的地位，但是在一個真實的物理系統中，要計算出系統的 Free Energy 卻不是那麼的容易。舉例來說，假設我們考慮一個古典的系統，通常我們會定義他的 Free Energy (Helmholtz free energy) 如下

$$F = U - TS \quad (2.1)$$

其中 U 為系統的內能， T 為系統的溫度，而 S 則為系統的 Entropy；即使在物理中我們可以輕易地去決定一個系統的內能，但在真實的情況下，一般而言無法輕易的去寫下此系統的亂度，也就是 Entropy。

我們進一步的來看，假設此系統與一個外在的參數 λ 有關，且這個古典的系統處在一個溫度等於 T 的熱庫當中，我們作工去改變 λ ，把此系統從 $\lambda=0$ 的初始態改變到 $\lambda=1$ 的末態，假設這個作工的過程無限的慢，使得系統與熱庫之間保持在近乎平衡的情況下，則此系統在變化過程中所作工將等於 Helmholtz free-energy。

$$W_{\infty} = \Delta F \equiv F_1 - F_0 \quad (2.2)$$

但在真實的物理實驗中，我們並不可能無限慢地變化 λ ，所以如果此系統的變化過程並不是無限慢，而是以一個有限的速率在改變，則此系統將會發生什麼事呢？在這種情況下，此系統與熱庫之間將不再處於平衡的情況下，而且這個系統在變化過程中所作的功會與系統及熱庫的初始條件有關，簡單的說就是系統一開始將處在一個 ensemble distribution 中(每一次的測量初始條件都不同，但初始條件會滿足一個 ensemble distribution)，所以使得作功也有一個分佈；假設 $\rho(W, t_s)$ 是作功的分佈機率， t_s 是把 $\lambda=0$ 變化到 $\lambda=1$ 所需的時間，則在統計物理中當我們去做很多次的實驗後，根據熱力學的第二定律，我們將會得到下列的結果。

$$\langle W \rangle \equiv \int \rho(W, t_s) dW \geq \Delta F \quad (2.3)$$

在上列的方程式中，我們只能得知系統的平均作功會大於等於其 Free

Energy 的差，並沒有辦法準確的計算出一個系統在非平衡變化過程中的 Free Energy，但近幾年在統計物理中出現了一條 Jarzynski Equality[1](2.4)，

$$\langle e^{-\beta W} \rangle \equiv \int \rho(W, t_s) e^{-\beta W} dW = e^{-\beta \Delta F} \quad (2.4)$$

Jarzynski Equality 的好處就在於我們可以藉由一個非平衡過程的量測而取得一個平衡系統的物理量(Free Energy)。而本篇論文其中一個的目的，就是利用分子力學模擬去驗證 Jarzynski Equality。

接下來我們開始介紹 Jarzynski Equality 的相關理論以及推導。首先我們考慮一個孤立的系統，並且假設存在一組相空間的變數，而我們的系統可以剛好可以利用這組變數來完整的描述（例如動量與位置）。假設 \mathbf{Z} 是相空間的一個點，且 $\mathbf{Z}(t)$ 是系統隨時間演變的軌跡。

然後假設存在一個與外在參數 λ 有關的 Hamiltonian($H_\lambda(\mathbf{Z})$) 此時 λ 決定某特定的 Hamiltonian 動態系統。 \mathbf{Z} 表示系統處在此動態系統的某個狀態。這裡的 λ 則跟作用在系統上的外力有關（例如外加的電磁場）。如果我們考慮的是孤立的系統($H_\lambda(\mathbf{Z})$ 沒有能量的耗散)， $H_\lambda(\mathbf{Z})$ 會使系統隨時間的演變，此系統的狀態演化滿足 Hamilton's equations。

有了 $H_\lambda(\mathbf{Z})$ 接下來我們就可以定義系統在某一個固定的 λ 時，系統的 partition function(5)，

$$Z_\lambda(\beta) \equiv \int d\mathbf{z} e^{-\beta H_\lambda(\mathbf{Z}(t))} \quad (2.5)$$

還有系統的 Free Energy(2.6)，

$$F_\lambda(\beta) \equiv -\frac{1}{\beta} \ln Z_\lambda(\beta) \quad (2.6)$$

在這裡我們定義

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

k 是 Boltzmann's constant 。

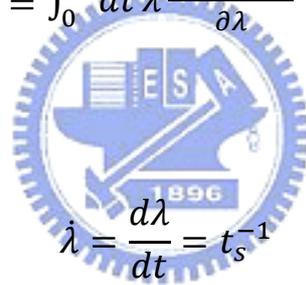
在不受外力的情況下系統本身隨時間的變化，我們可以用相空間的軌跡 $\mathbf{Z}(t)$ 來完整的描述。但就我們的情況而言 Hamiltonian 隨 λ 在變，系統的狀態 $\mathbf{Z}(t)$ 也隨著參數 λ 在改變。在這裡系統隨著 λ 的改變才是我們討論的重點。所以接下來我們將考慮一個系統從時間 $t=0$ (initial time) 變化到 $t=t_s$ (final time) 且 λ 以一個固定的變化率

$$\lambda(t) = \frac{t}{t_s}$$

由 0 變化到 1。有了 λ 隨時間的變化 $\lambda(t)$ 和系統隨時間變化的軌跡 $\mathbf{Z}(t)$ ，接下來我們就可以藉由對 $\dot{\lambda} \partial H_\lambda / \partial \lambda$ 沿著系統在相空間的軌跡 $\mathbf{Z}(t)$ 做積分去計算系統的做工(2.7)，

$$W \equiv \int_0^{t_s} dt \dot{\lambda} \frac{\partial H_\lambda(\mathbf{Z}(t))}{\partial \lambda} \quad (2.7)$$

在這裡



。

2.1.1 Isolated Hamiltonian system

假如我們的系統是一個孤立的 Hamiltonian 系統，則系統隨時間的演變要滿足 Hamiltonian's equations

$$\dot{x} = (\dot{q}, \dot{p}) = \left(\frac{\partial H}{\partial p}, -\frac{\partial H}{\partial q} \right)$$

在這種情況下系統的作功就會變為

$$W = H_I(\mathbf{Z}) - H_F(\mathbf{Z}) \quad (2.8)$$

其中 H_I 及 H_F 分別表示初始及最終的 Hamiltonian。藉由 Hamiltonian's equations 的定義，我們可以得知在這種情形中外力對系統所做的工剛好就會等於系統的能量改變。

我們有了 Hamiltonian 跟 partition function 之後，就可以寫下系統的初始的分佈，我們假設系統的分佈是 canonical 的分佈(2.8)

$$\rho_I = \frac{1}{Z_I} e^{-\beta H_I(\mathbf{Z})} \quad (2.9)$$

下來就可以藉由直接去計算在這個分佈下的平均量 $\langle e^{-\beta W} \rangle$ ：

$$\begin{aligned} \langle e^{-\beta W} \rangle &\equiv \int \rho(w(x), t_s) e^{-\beta W} dw \\ &= \int d\mathbf{Z} \rho_I(\mathbf{Z}) e^{-\beta W(\mathbf{Z})} \\ &= \frac{1}{Z_I} \int dx_0 e^{-\beta H_I} e^{-\beta W} \\ &= \frac{1}{Z_I} \int d\mathbf{Z} e^{-\beta H_F} \end{aligned}$$

$$= \frac{Z_F}{Z_I} = e^{-\beta \Delta F}$$

推導出在孤立系統中的 Jarzynski Equality。



2.1.2 Non-isolated system

但如果在作功的過程中系統與熱庫有能量交換，則此系統將不再是孤立的系統，而且方程式(2.8)也不再成立，如此一來我們先前的推導將不再成立，所以接下來我們將以另一個方法去探討在一個非孤立系統中的 Jarzynski Equality。

由於現在我們的系統不再是孤立的系統，因此假設系統隨時間變化的軌跡要滿足 Markov process[5]。這個意思就是說，系統隨時間的隨機演化過程將由 transition probability function 來決定：

$$P(\mathbf{Z}', t | \mathbf{Z}, t + \Delta t)$$

當我們知道時間 t 時系統處在 \mathbf{Z}' 這個狀態下的話，藉由 Transition probability function 我們可以知道在時間 $t + \Delta t$ 發現系統出現在 \mathbf{Z} 這個狀態下的機率。當我們將函數 P 對時間 Δt 作差分，再以時間 $\Delta t \rightarrow 0$ 帶入，我們可以得到下列方程式：


$$R(\mathbf{Z}', \mathbf{Z}; t) \equiv \left. \frac{\partial}{\partial(\Delta t)} P(\mathbf{Z}', t | \mathbf{Z}, t + \Delta t) \right|_{\Delta t \rightarrow 0}$$

R 是在時間 t 時從 \mathbf{Z} 變化到 \mathbf{Z}' 瞬間的變化機率。在這裡 R 與外在的變化參數 λ 、熱庫和時間有關，但在我們所考慮的系統中，對時間的變化已由對參數 λ 變化取代，所以我們可以改寫成：

$$R(\mathbf{Z}', \mathbf{Z}; t) \rightarrow R_\lambda(\mathbf{Z}', \mathbf{Z})$$

換句話說，在時間 t 時從 \mathbf{Z} 變化到 \mathbf{Z}' 瞬間的變化機率 R 隨時間的變化只跟外在的變化參數隨時間變化有關 $\lambda(t)$ 。

現在我們轉移焦點從單一個系統的描述到一群系統的 ensemble，而且在這個 ensemble 中的每一個點它的演變過程都滿足隨機的 Markov process 就像我們先前所描述的。這個 ensemble 則描述了無限多組系統彼此獨立的變化過程。如果 $f(\mathbf{Z}, t)$ 代表著在像空間中跟時間有關的 ensemble，則 $f(\mathbf{Z}, t)$ 必須滿足：

$$\frac{\partial f(\mathbf{Z}, t)}{\partial t} = \int d\mathbf{Z}' f(\mathbf{Z}', t) R_\lambda(\mathbf{Z}', \mathbf{Z})$$

這裡 $\lambda = \lambda(t)$ 。我們可以改寫為：

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \hat{R}_\lambda f \quad (2.10)$$

在這裡 \hat{R}_λ 是一個線性的算符，作用再相空間中的分佈 $f(\mathbf{Z}, t)$ 。方程式(2.10)是一條 master equation，假如我們知道與時間相關的 λ ，並且也具體地指明了初始的分佈 $f_0(\mathbf{Z}, 0)$ ，方程式(2.10)就可以唯一的決定後來在相空間中隨時間演變之系統的分佈 $f(\mathbf{Z}, t)$ 。

除了 Markov(10)的假設之外，我們要在隨機演變的過程中再加上一個假設：**detailed balance**。如果 λ 保持固定，作用在系統上的外加力場與時間無關，此時爲了描述系統與熱庫的交互作用， $\mathbf{Z}(t)$ 變成隨機的 Markov process，。在這種情形下，在相空間的 **canonical distribution**(對應到固定的 λ) 應該維持不變。由方程式(2.10)，我們得知，這相當於 \hat{R}_λ 作用到 **canonical distribution** 會變爲零：

$$\hat{R}_\lambda e^{[-\beta H_\lambda(\mathbf{Z})]} = 0 \quad (2.11)$$

這相當於給了線性算符 \hat{R}_λ 一個限制條件。我們假設在這裡我們的隨機過程滿足這個條件，並且把這個假設定做 **detailed balance**。(然而，一般 **detailed balances** 的要求爲方程式(2.12)，比方程式(2.11)的要求更強。

$$\frac{R_\lambda(\mathbf{Z}', \mathbf{Z})}{R_\lambda(\mathbf{Z}, \mathbf{Z}')} = \frac{\exp[-\beta H_\lambda(\mathbf{Z})]}{\exp[-\beta H_\lambda(\mathbf{Z}')] } \quad (2.12)$$

因此滿足方程式(2.12)的 R_λ 剛好也可以滿足方程式(2.11)的要求。由於我們要求方程式(2.9)爲 **detailed balance** 所以滿足方程式(2.9)跟(2.10)的分佈在本段文章中是相當重要的。)

由於系統處在固定的 λ 時，看起來必須接近真實的物理系統，所以我們做了

前述之 detailed balance 的假設。也就是說，如果我們的隨機過程是描述一個系統與熱庫有交互作用，那麼當系統處在一個固定的 λ 時，我們盼望系統必須 thermalize：在初期的馳豫時間(relaxation time)後，這系統在相空間中的分佈是 canonically；也就是說，在相空間中任何一個初始的分佈 $f_0(\mathbf{Z})$ 最後都會變成 canonical distribution。所以我們可以假設：

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \hat{U}_\lambda(t) f_0(\mathbf{Z}) = \frac{1}{Z_\lambda} \exp[-\beta H_\lambda(\mathbf{Z})] \quad (2.13)$$

這個假設對於任何一個歸一化的 $f_0(\mathbf{Z})$ 都要成立。這裡，算符 $\hat{U}_\lambda(t) \equiv \exp[\hat{R}_\lambda t]$ ，剛好就相對於 λ 固定時運動方程式 $\partial f / \partial t = \hat{R}_\lambda f$ 的演化算符。方程式(2.13)說出了任何一個分佈 $f_0(\mathbf{Z})$ 都會變成 canonical distribution，並且停在那個狀態下。我們把這個假設看成 thermalization 的假設。注意，這裡的 thermalization [方程式(2.13)]暗指 detailed balance [方程式(2.11)]，但相反的推導是不成立的。因為以上的關連，在 non-isolated system 裡的 Jarzynski equality 唯一的要求是弱的 detailed balance 和不強的 thermalization 的假設。我們可以假設這兩個條件可一起由方程式(2.11)所包括，但不一定滿足方程式(2.13)。

在物理上，只要我們 master equation 是描述一個與熱庫有連繫的系統，我們認為 detailed balance 跟 thermalization 應該都會成立。無論如何，我們可以很容易想像一個系統演變滿足方程式(2.11)但不一定包含方程式(2.13)，就像我們之後會探討到的一些特殊例子。在這裡我們要注意，假設 thermalization 的假設不成立，但只要 detailed balance 的假設是成立的。Jarzynski equality 仍然會成立的。

有了前述的假設，接下來我們可以開始去證明在非孤立系統中的 Jarzynski equality。在 Jarzynski equality (方程式(2.4))中，等號的左邊是對一組無限多且每次的變化過程都獨立的 ensemble 做平均。每一次的過程都可以用一條軌跡 $\mathbf{Z}(t) (0 \leq t \leq t_s)$ 來描述， $\mathbf{Z}(t)$ 具體地指明了系統在相空間中從 $\lambda=0$ 變化到 $\lambda=1$ 時的演變過程。這整個 ensemble distribution 描述了一個與時間有關的相空間密度：在任何時間 t ， $f(\mathbf{Z}, t)$ 代表了一個狀態在相空間中的瞬間分佈。因此我們可以假設系統在開始每一次的變化前，系統與熱庫達到平衡，我們得到一個 canonical distribution 做為我們的初始條件[6]

$$f(\mathbf{Z}, t) = \frac{1}{Z_0} \exp[-\beta H_0(\mathbf{Z})] \quad (2.14)$$

在整個變化過程中，系統在一瞬間的 ensemble distribution 不會(一般而言)保持在 canonical distribution。換句話說，雖然當 λ 固定的時候 $f = \mathbf{Z}_\lambda^{-1} \exp[-\beta H_\lambda]$ 是方程式(2.10)的一組解；但在一般的情況中，當 λ 與時間有關時， $f = \mathbf{Z}_\lambda^{-1} \exp[-\beta H_\lambda]$ 將不再是方程式(2.10)的解。因此，當時間 $t > 0$ ，瞬間的軌跡將變成 $f(\mathbf{Z}, t)$ 且較對應到 $\lambda(t)$ 相對的 canonical distribution 來得落後。在 $\lambda(t) = 0$ 變化到 $\lambda(t) = \lambda$ 的時間裡落後的總量與系統變化的速度快慢有關。

對於在我們假設的 ensemble 裡的每一條軌跡 $\mathbf{Z}(t)$ 我們都可以去計算它對系統所作的功 W 。現在我們的任務是去計算這個 ensemble 對 $\exp[-\beta W]$ 取平均值。首先，我們先去定義對於一個給定的軌跡 $\mathbf{Z}(t)$ ，方程式 $w(t)$ 是它從時間 0 到 t 的 ”accumulated work”。

$$w(t) = \int_0^t dt' \dot{\lambda} \frac{\partial H_\lambda(\mathbf{Z}(t'))}{\partial \lambda} \quad (2.15)$$

因此 $W = w(t_s)$ 。

接下來，考慮在那些在這個 ensemble 裡，在時間 t 的時候通過相空間中 \mathbf{Z} 這個點的所有軌跡，並且假設 $Q(\mathbf{Z}, t)$ 表示對在這樣一個特殊集合裡的所有狀態取 $\exp[-\beta w(t)]$ 的平均值：

$$Q(\mathbf{Z}, t) = \frac{\int_{\mathbf{Z}}^{\mathbf{Z}+\Delta\mathbf{Z}} \int_t^{t+\Delta t} f(\mathbf{Z}, t) \exp[-\beta w(t)] d\mathbf{Z} dt}{\int_{\mathbf{Z}}^{\mathbf{Z}+\Delta\mathbf{Z}} \int_t^{t+\Delta t} f(\mathbf{Z}, t) d\mathbf{Z} dt}$$

最後，我們可以定義：

$$g(\mathbf{Z}, t) = f(\mathbf{Z}, t) Q(\mathbf{Z}, t) \quad (2.16)$$

注意，在這裡由於所有的軌跡 $w(0) = 0$ 可以知道 $g(\mathbf{Z}, 0) = f(\mathbf{Z}, 0)$ 。由於前面的定義，我們可以將對整個 ensemble 取 $\exp[-\beta W]$ 的平均值表示成：

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int d\mathbf{Z} g(\mathbf{Z}, t_s) \quad (2.17)$$

接下來我們開始去解 $g(\mathbf{Z}, t_s)$ 。

從函數 $g(\mathbf{Z}, t)$ 們可以得到：

$$\frac{\partial g}{\partial t} = (\hat{R}_\lambda - \beta \dot{\lambda} \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda}) g \quad (2.18)$$

這裡 $\lambda = \lambda(t)$ 。我們看這裡，想像一下在這個ensemble裡的每一條軌跡 $\mathbf{Z}(t)$ 都代表一個”粒子”在相空間的移動。而且，假設每一個粒子的”質量”都與時間有關，且由

$$\mu(t) = \exp[-\beta w(t)]$$

來決定。每一個粒子都從質量單位 $\mu(0) = 1$ 開始。函數 $Q(\mathbf{Z}, t)$ 是那些在時間“ t ”的時候在位置“ \mathbf{Z} ”所找到的所有粒子的平均質量，並且 $g(\mathbf{Z}, t)$ 表示在相空間中與時間有關的質量密度(對所有質量的總和歸一化之後 $\int f d\mathbf{Z} = 1$)。主要根據兩個原因，使得質量密度與時間有關：

(a)所有的粒子質量隨時間改變。

$$\dot{\mu}(t) = -\beta \dot{w}(t) \mu(t) = -\beta \dot{\lambda} \frac{\partial H_\lambda(\mathbf{Z}(t'))}{\partial \lambda} \mu(t) \quad (2.19)$$

我們可以得到下列結果。

$$\left. \frac{\partial g}{\partial t} \right|_A = -\beta \dot{\lambda} \frac{\partial H_\lambda(\mathbf{Z})}{\partial \lambda} g(t) \quad (2.20)$$

(b)質量密度的改變是由於粒子的流動，這由我們的master equation：

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \hat{R}_\lambda f$$

所描繪。這裡我們得到下列結果。

$$\left. \frac{\partial g}{\partial t} \right|_B = \hat{R}_\lambda g \quad (2.21)$$

加上(a)跟(b)的結果到方程式(2.18)。

給定了初始條件：

$$g(\mathbf{Z}, 0) = f(\mathbf{Z}, 0) = \frac{1}{Z_0} \exp[-\beta H_0(\mathbf{Z})]$$

我們可以解出方程式(18)，得到下面的結果：

$$g(\mathbf{Z}, t) = \frac{1}{Z_0} \exp[-\beta H_\lambda(\mathbf{Z})] = \frac{Z_\lambda}{Z_0} f_\lambda^c(\mathbf{Z}) \quad (2.22)$$

在這裡 $\lambda = \lambda(t)$ 並且 f_λ^c 代表在相空間裡當給定的 λ 時的canonical distribution。這個結果在方程式(2.11)的幫助下，可以輕易的被證明。然後，從方程式(2.15)，我們可以得到下面的結果：

$$\begin{aligned} \langle \exp(-\beta W) \rangle &= \frac{1}{Z_0} \int d\mathbf{Z} \exp[-\beta H_1(\mathbf{Z})] \\ &= \frac{Z_1}{Z_0} = \exp(-\beta \Delta F) \end{aligned} \quad (2.23)$$

Jarzynski equality可以由此證明。另外，Crooks[7]也曾利用其他方法去證明 Jarzynski equality。

這裡值得我們注意的是對於我們的”質量密度” $g(\mathbf{Z}, t)$ 的演變。這裡，我們回想一下， $f(\mathbf{Z}, t)$ 的演變與 λ 的變化率有關：在一個有限的變化速率裡， $f(\mathbf{Z}, t)$ 較

瞬間平衡時的分佈來的落後。相反的， $g(\mathbf{Z}, t)$ 與時間的關係卻變得非常的簡單：質量密度由一瞬間的 λ 值唯一決定；參考方程式(2.22)。因此，無論我們變化 λ 從0到1的速率如何的慢或快， $g(\mathbf{Z}, t)$ 的演化都會一樣，這可以由方程式(2.22)看出。

方程式(2.23)也可以看出下面的結果：

$$\langle \exp(-\beta w(t)) \rangle = \frac{Z_\lambda}{Z_0} = \exp(-\beta(F_\lambda - F_0)) \quad (2.24)$$

$\lambda = \lambda(t)$ ，這實際上就是Jarzynski equality結果的重申。



第三章 實驗研究與結果

3.1 Jarzynski equality in microscopic system

在先前的文章中我們已經介紹過了 Jarzynski equality，在接下來的文章裡我們將利用數值實驗的方法去討論在微觀世界裡的 Jarzynski equality 與能量傳輸與耗散。

3.1.1 Hamiltonian evolution I

首先，我們先由一個簡單 Hamiltonian 的系統來驗證 Jarzynski Equality 的真實性；我們考慮一個系統，它的演變完全由系統的 Hamiltonian (H_λ)來決定，並且 λ 由 0 變化到 1(就像我們先前所提到的)：

$$\dot{\mathbf{Z}} = \{\mathbf{Z}, H_\lambda\} \quad (3.1)$$

在這裡 $\{, \}$ 表示 Poisson bracket。通常，我們不能稱這樣的系統是隨機過程的系統，但是我們也許可以將它看作是一個特殊的例子。而這個系統的演變是 Markova 的並且它的線性算符 \hat{R}_λ

$$\hat{R}_\lambda f = \{H_\lambda, f\} \quad (3.2)$$

它隨即滿足 detailed balance[方程式(2.11)]的要求。從 Jarzynski equality 的結果我們知道，如果我們滿足 (a)系統從一個 canonical distribution 的初始條件

$$f(\mathbf{Z}, 0) = \frac{1}{Z_0} \exp[-\beta H_0(\mathbf{Z})]$$

開始；並且 (b)把 λ 從 0 變化到 1，系統演變的軌跡可以由他的初始條件決定[方程式(3.1)]。因此，無論系統變化的如何快或慢，系統軌跡的 ensemble 將會滿足 Jarzynski equality。

由於方程式(3.1)是描繪一個孤立系統下的演變(沒有熱庫)，所以在這裡沒有

thermalization 的假設。不過即使是在這樣的極端裡，Jarzynski equality 一樣成立。

我們可利用一個簡單的一維的簡諧震盪來說明。假設它的 Hamiltonian 如下：

$$H_\lambda(x, p) = \frac{p^2}{2} + \omega_\lambda^2 \frac{x^2}{2} \quad (3.3)$$

在這裡我們可以利用外力場作功去改變系統的頻率 ω_λ 。假設我們給這個系統一個溫度，這樣一來我們就可以計算出系統的 partition function Z_λ (3.4)：

$$Z_\lambda = \frac{2\pi}{\beta\omega_\lambda} \quad (3.4)$$

和它的 free-energy 的差 ΔF (3.5)：

$$\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{Z_1}{Z_0} = \frac{1}{\beta} \ln \frac{\omega_1}{\omega_0} \quad (3.5)$$

現在，讓我們想像在這個 Hamiltonian 下演變的一條軌跡 $\mathbf{Z}(t)$ ， λ 無限慢的從 0 變化到 1；我們作一個具體的假設，假設 $\omega_1 > \omega_0$ 。接下來，由於 H_λ/ω_λ 是一個絕熱過程的簡諧震盪系統[6]，所以我們可以知道(方程式(3.6))：

$$E_1 = \frac{\omega_1}{\omega_0} E_0 \quad (3.6)$$

在這裡 E_0 (E_1)是在這個簡諧振盪裡的初始(最終)能量。在一個孤立系統裡，我們所作的功剛好就會等於系統能量的改變，所以我們得到(3.7)。

$$W_\infty = \left(\frac{\omega_1}{\omega_0} - 1 \right) E_0 \quad (3.7)$$

藉著初始能量 E_0 可以得到初始的 canonical distribution 再經過一些數學的推導，我們可以得到作功 W 的 ensemble distribution：

$$\lim_{t_s \rightarrow \infty} \rho(W, t_s) = \frac{\omega_0 \beta}{\omega_1 - \omega_0} \exp\left(-\frac{\omega_0 \beta W}{\omega_1 - \omega_0}\right) \theta(W) \quad (3.8)$$

這裡 θ 表示”unit step function”。

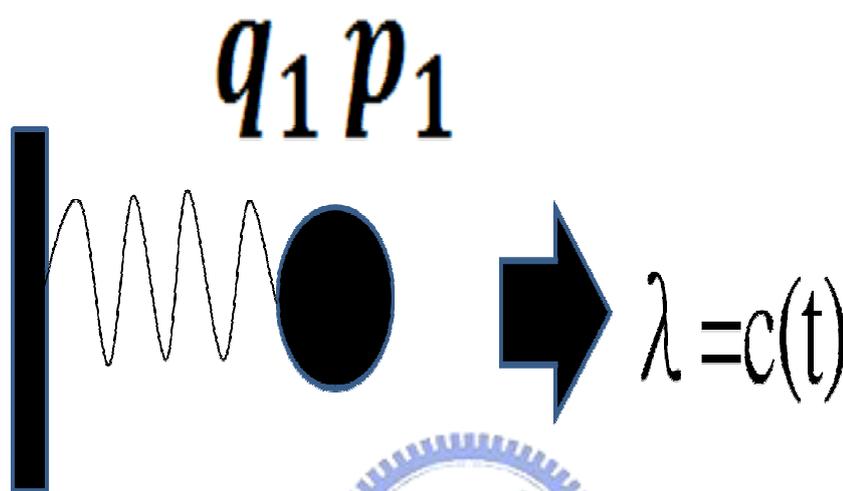
$$\theta(W) = \begin{cases} 0 & \text{if } W < 0 \\ 1 & \text{if } W \geq 0 \end{cases}$$

這樣一來就可以直接的證實這樣的分佈滿足 Jarzynski Equality。



3.1.2 Hamiltonian evolution II

有了上一節裡的例子，接下來我們可以再去考慮另一個類似的 Hamiltonian 系統。我們一樣去考慮一個震盪的系統，但在這個系統裡我們的作工不是去變系統的彈力系數 K (or ω)，而是去改變系統的平衡位置，如下面的圖(3.1)所表示：



圖(3.1)

圖(3.1)表示由於系統受外加力場的影響，使得系統的平衡位置以 $\lambda = c(t)$ 的速度在改變(在這裡我們主要的目的是想要去模擬一個小段的 DNA 將一端固定，將另一端接上一個小球，然後我們用外力去拉它，使得 DNA 受外力場影響而被拉長。由於 DAN 裡的結構力學相當複雜，所以在這裡我們可以把這段 DAN 作一個簡化，將它想像成一個彈簧，且在這個系統裡 DNA 的彈力常數等於 K 是一個定值，並且小球的質量等於 m 也是一個定值。)。這裡

$$q_1 \equiv (x_1 - L)$$

$$p_1 = mv_1$$

而 L 表示當系統不受外力($\lambda=0$)時的自然長度， x_1 為重物(小球)的位置， v_1 為重物(小球)的速度。所以接下來我們就可以去寫下這個系統的 Hamiltonian(3.9)：

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2}K(q_1 + \lambda)^2 \quad (3.9)$$

有了系統的 Hamiltonian 之後我們就可以去寫下系統的 partition function(3.10) :

$$Z_\lambda = \int e^{-\beta(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2}K(q_1 + \lambda)^2)} dpdq \quad (3.10)$$

有了 partition function 之後，我們就可以方程式(2.6)去計算系統的 Free-energy :

$$\begin{aligned} \Delta F &= F_I - F_F = -\beta \ln \frac{Z_F}{Z_I} \\ &= -\beta \ln \left(\frac{\int e^{-\beta(\frac{p}{2m} + \frac{1}{2}K(q + \lambda_F)^2)} dpdq}{\int e^{-\beta(\frac{p}{2m} + \frac{1}{2}K(q + \lambda_I)^2)} dpdq} \right) \end{aligned} \quad (3.11)$$

經過計算後，我們可以得到 free-energy 與 λ 的關係：

$$\Delta F = \frac{1}{2}K(\lambda_F)^2 - \frac{1}{2}K(\lambda_I)^2 \quad (3.12)$$

在這裡， λ_I 和 λ_F 分別代表初始跟最終的 λ 值。

有了這些結果之後，接下來我們要開始利用數值模擬的方法去驗證 Jarzynski equality 。

3.2 Numerical experiment of Jarzynski equality

3.2.1 系統架構

在這一節裡，我們將利用數值模擬的方法去驗證 Jarzynski equality 的準確性。首先，先介紹一下我們所模擬的系統，如下圖(3.2)所表示：

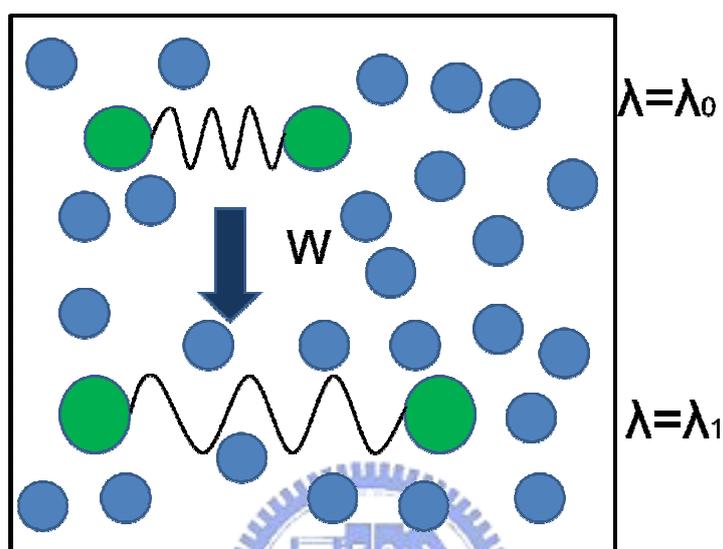


圖 3.2 數值模擬的系統示意圖。

我們考慮的系統，就如我們先前在 3.1.2 節裡提到的，我們去拉一小段的 DNA。首先我們將 DNA 放到一個充滿 polymer 溶液的盒子中，在這裡我們不去定義盒子邊常，而是由溶液的濃度 ρ (polymer 的密度) 來決定。而這些 polymer 彼此之間的交互作用我們把它假設成 Lennard-Jones potential：

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.13)$$

在這裡 ε 和 σ 分別表示這個位能的強度跟範圍，就如下面的圖(3.3)所示：

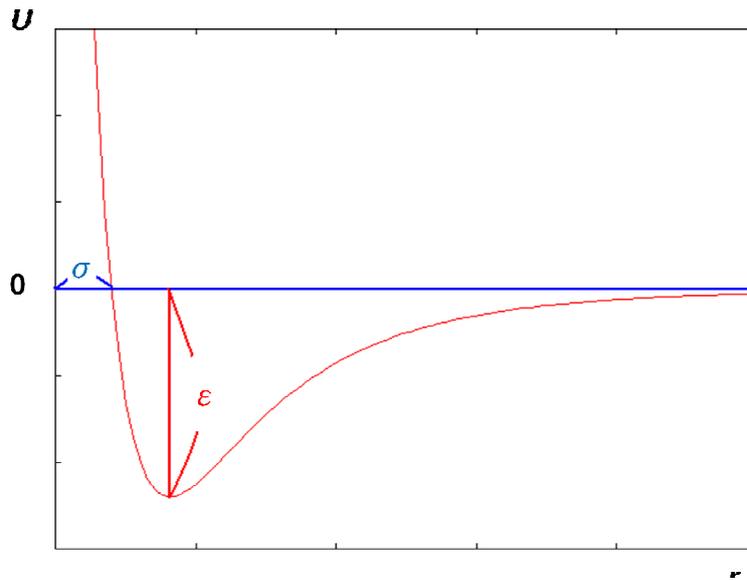


圖 (3.3) Lennard-Jones potential

並且在我們模擬的系統裡，爲了方便我們可以去從新設定能量、長度、時間與質量等物理量的單位(如表 3.1)。

物理量	模擬時所使用的單位
Mass	m=mass of molecule
Length	σ of molecule to molecule
Energy	ϵ of molecule to molecule
Time	$\sigma\sqrt{m/\epsilon}$
Temperature	ϵ/k

表(3.1) 系統中所使用的物理量的單位

之後我們的物理量也是用這裡所定義的單位。

在這裡我用這些 molecule 之間的 Lennard-Jones potential 之強度與範圍作我們的能量與長度的單位，以 molecule 的質量做我們的質量單位。所以我們可以寫下這些 molecule 之間的 potential：

$$U_{molecule}(r) = 4\left[\left(\frac{1}{r}\right)^{12} - \left(\frac{1}{r}\right)^6\right] \quad (3.14)$$

接下來，我們在這一小段 DNA 的兩端各接上一顆小球，而這顆小球與 molecule 之間的作用也是 Lennard-Jones potential，只是作用力的範圍與強度不同

[式子(3.15)]：

$$U_{m-b}(r) = 4\left[\left(\frac{1.2}{r}\right)^{12} - \left(\frac{1.2}{r}\right)^6\right] \quad (3.15)$$

在我們的模擬裡，我們假設小球與 molecule 之間作用力的強度和 molecule 與 molecule 的相同，但作用的範圍則為 1.2 倍。並且我們假設 molecule 與 DNA 本身沒有交互作用，它只跟連接 DNA 的小球有作用。

然後我們考慮小球與小球之間的作用力，由於小球與小球之間連接了一小段的 DNA。所以兩個小球之間的作用力就是這段 DNA 本身的結構力學，但由於 DNA 本身的力學太過複雜，所以我們可以將它簡單的假設成一個彈簧，如此一來我們就可以寫下兩個小球之間的位能：

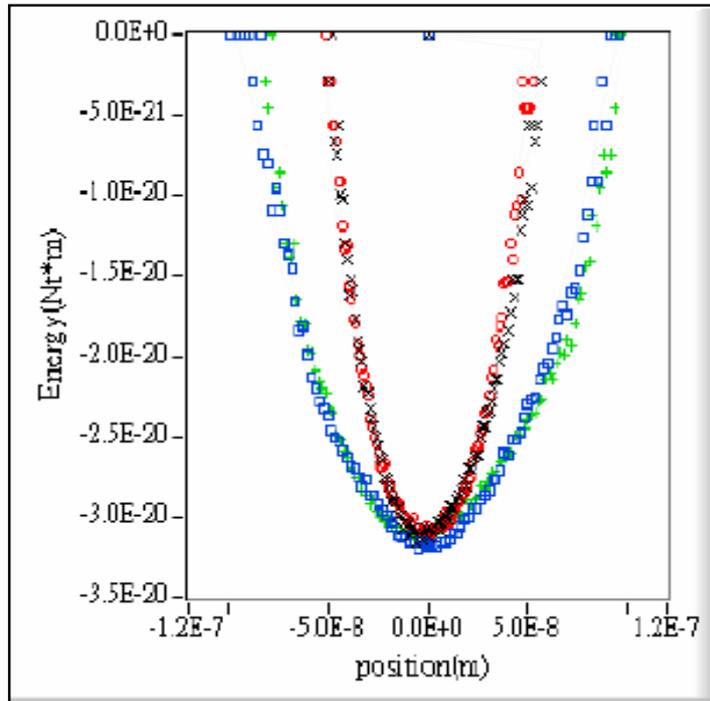
$$U_{b-b}(r) = \frac{1}{2}K(r - L)^2 \quad (3.16)$$

在這裡的 L 表示 DNA 在不受外力時的長度。

再來，我們就可以開始去拉這段 DNA 了，我們拉的方法則是利用 optical tweezers (光鉗)去拉這段 DNA。光鉗本身是利用雷射光形成一個位能井而將小球困住，進而去改變小球的相對位置以達到拉伸 DNA 的效果。下列方程式則是 optical tweezers 與小球作用的位能：

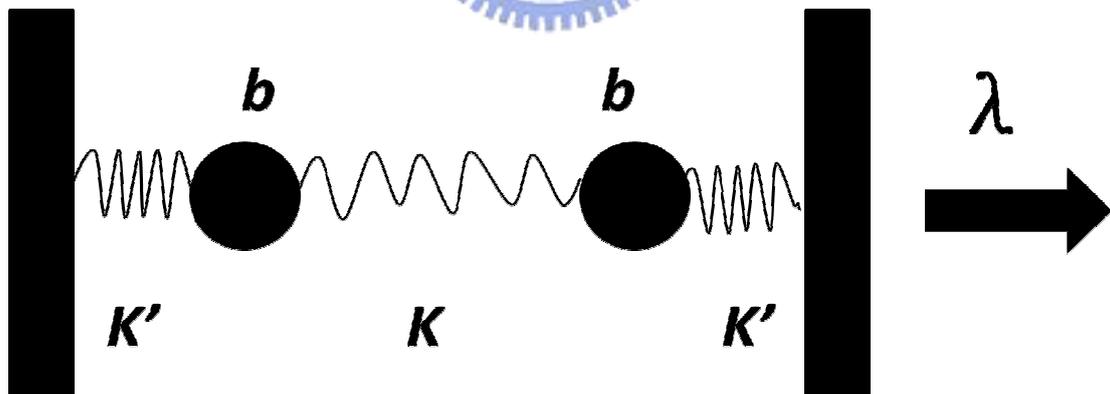
$$U_{b-o}(r) = \frac{1}{2}K'(r)^2 \quad (3.17)$$

這裡 K' 表示了 optical tweezers 的強弱。圖 (3.4) 則是實驗所量測出來之光鉗的位能。



圖(3.4) potential of optical tweezers

並且，在我們的系統裡我們假設 optical tweezers 只與小球而不與其他的 molecule 有交互作用。然後我們可以把整個模擬的系統用一個示意圖來表示如圖(3.5)：



圖(3.5) b 則代表連接 DNA 的小球。

並且我們可以參考 3.1 節裡的計算過程，去計算出系統的 Free energy。

有了前面幾段的描述以後，我們可以開始利用 MD(Molecule Dynamics)的模擬去模擬這個拉 DNA 的過程，並且計算出整個過程中外力對系統所做的功。

3.2.2 結果分析

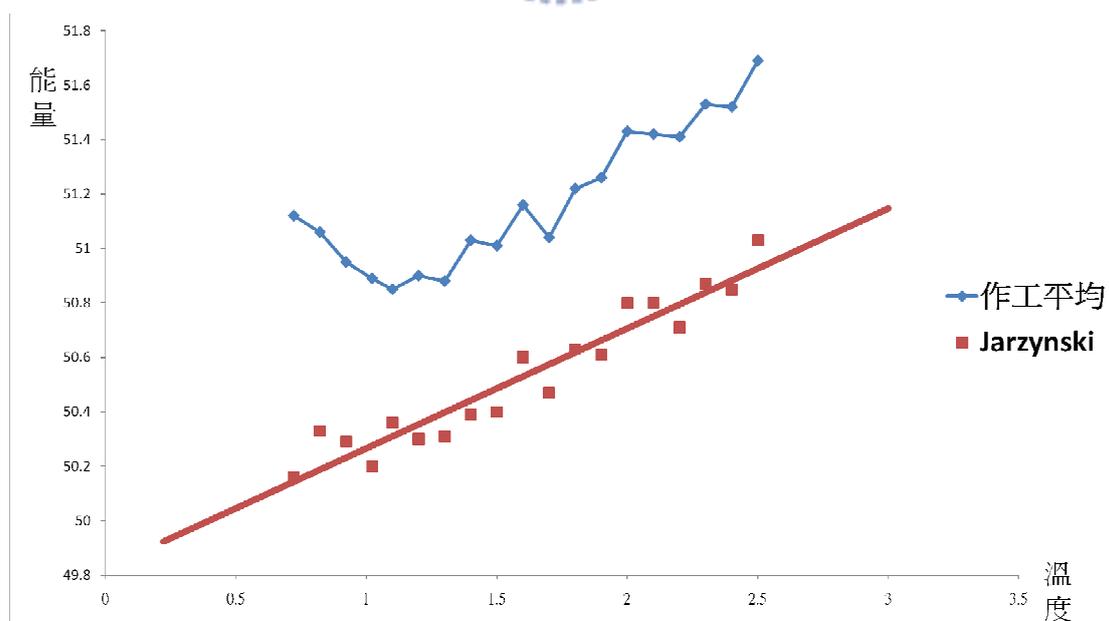
有了上一節的描述之後，我們可以開始去模擬整個拉 DNA 的過程，並且進一步的去計算外力對系統所做的功，然後進一步的去探討我們在第二章所提到的一些理論。

3.2.2.1 Free-energy and Temperature :

首先在這裡，我們可以先來驗證一件事情，就是關於 Free-energy 與溫度 T 的關係。由第二章裡 free-energy 的定義，我們可以知道：

$$\Delta F = \Delta U - T(\Delta S)$$

並且因為熱力學第二定律告訴我們，在一個不可逆的過程中， ΔS 會大於 0。所以在這裡我們可以知道，溫度 T 與 free-energy 的差應該成正比（成線性的變化，並且其斜率即為 entropy 的差 ΔS ）。所以我們可以對系統去做在不同溫度下的模擬(在這裡 λ 的變化速度與變化量都相同)，如此以來我們可以得到圖(3.6)的結果。



圖(3.6) 作功隨溫度的變化圖。

由圖(3.6)我們可以看出，在不同溫度下，外力對系統的作功雖然稍微有成線性的變化，但並不明顯。這是因為，在一個不可逆的系統裡，平均的作功會大於或等於 free-energy 的差(方程式(2.3))。但是當我們對系統的作功作 Jarzynski equality 的分析之後，由於 Jarzynski 的結果告訴了我們如何在一個非可逆系統中求得 free-energy，所以我們可以很明顯的看出外力對系統的作功與溫度的確呈現性的變化。並且可以從這組模擬的數據中去計算出系統變化前後焓的差 (ΔS)。在這裡由於我們取的模擬數據並不多(僅三百組)，所以數據上仍有一些不準確性。

3.2.2.2 External parameter λ and Free-energy I

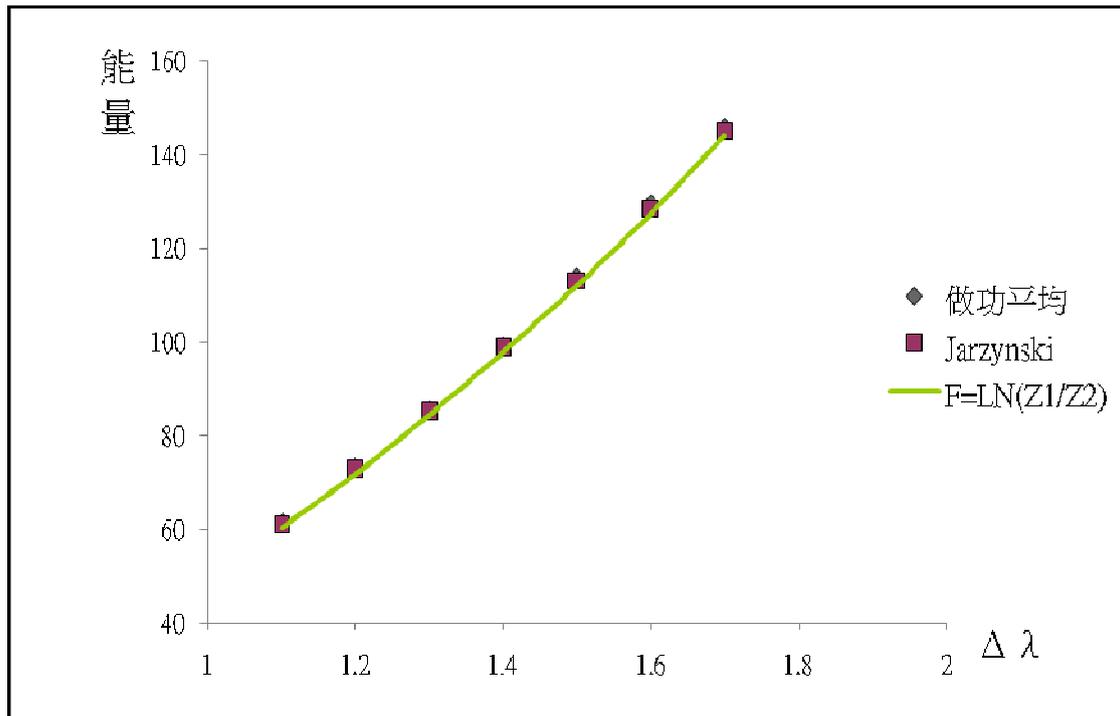
接下來我們將去探討 λ 與作功還有 free-energy 的關係，有了 3.1 節裡的結果，我們可以去計算出我們所模擬系統的 Free-energy。在這裡，首先我們可以考慮這一小段的 DNA 是一的彈簧，並且其彈力系數 K 不隨著時間、溫度或著 λ 而改變，這樣一來原本我們所考慮的圖(3.5)這個系統就可以利用串連的觀念，把系統簡化成圖(3.1)。這樣一來就可以簡單的算出系統變化前後 Free-energy 的差：

$$\Delta F = \frac{1}{2}K''(\lambda_F)^2 - \frac{1}{2}K''(\lambda_I)^2 \quad (3.18)$$

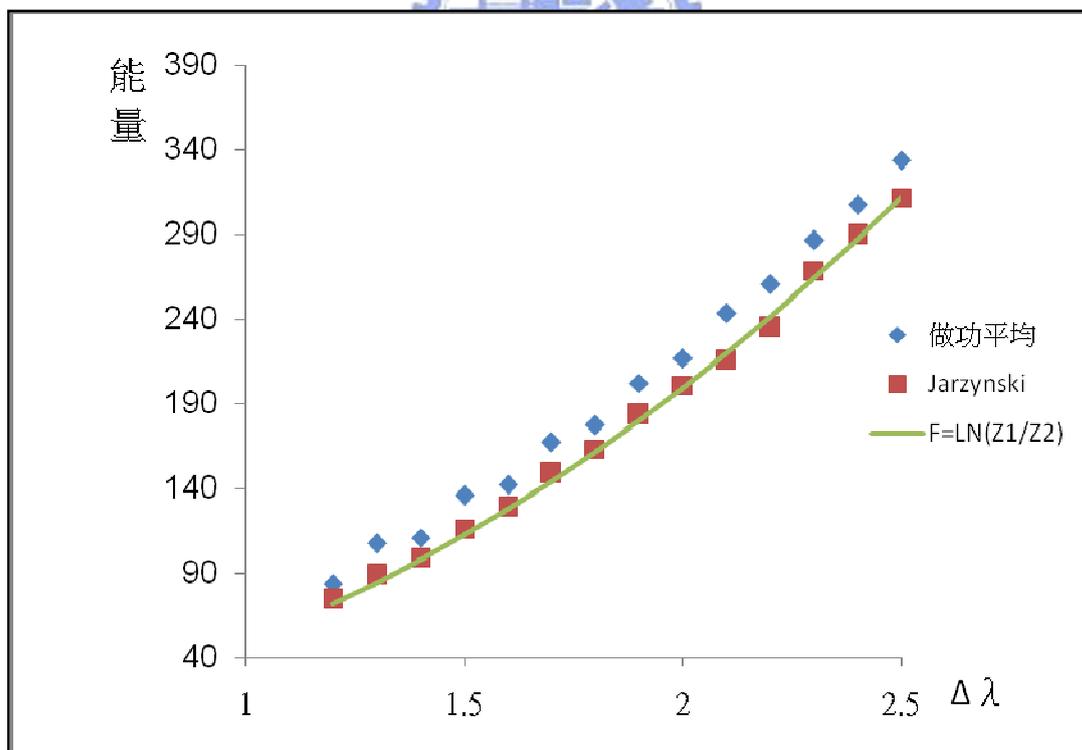
這裡

$$\frac{1}{K''} = \frac{1}{K'} + \frac{1}{K} + \frac{1}{K'} \quad (3.19)$$

有了上述結果，接下來我們就可以比較作功的平均值、Jarzynski equality 和 Free-energy 的關係，得到下面的圖(3.7)、(3.8)。



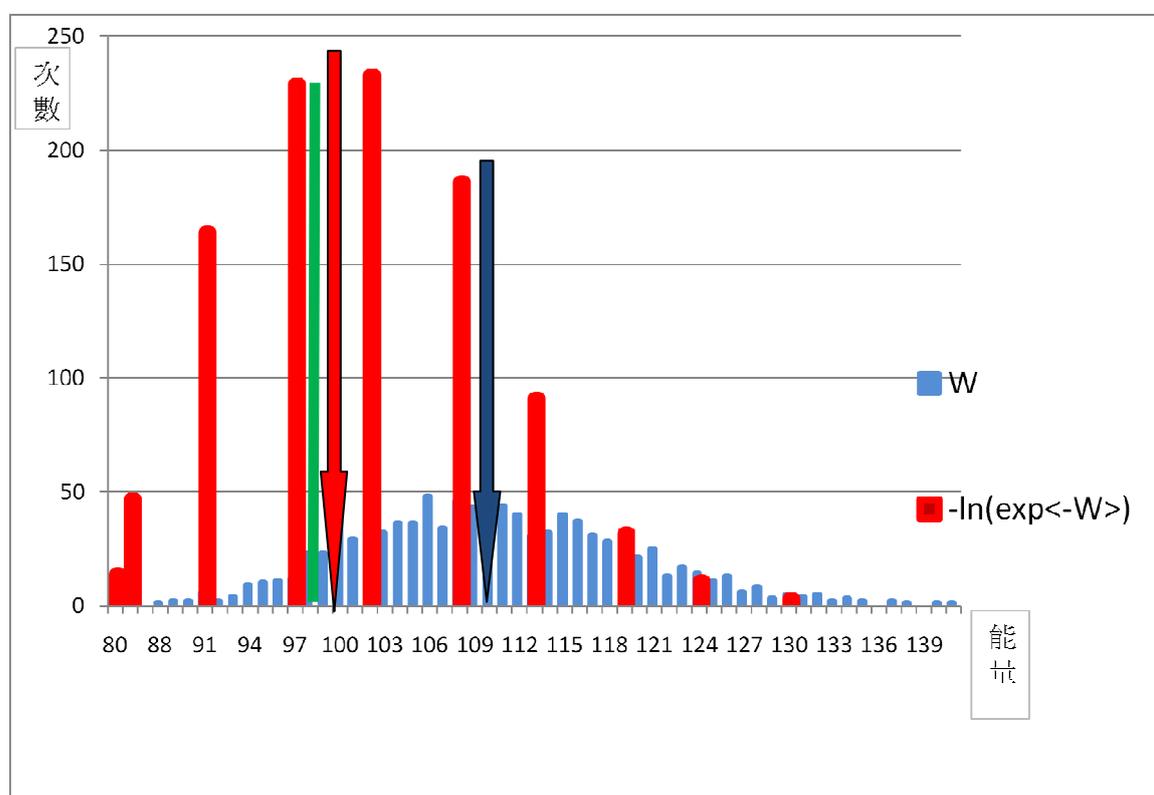
圖(3.7) λ 改變緩慢時，做功的平均值、Jarzynski equality、Free-energy 與 λ 的關係圖。



圖(3.8) λ 改變快速時，做功的平均值、Jarzynski equality、Free-energy 與 λ 的關係圖。

由圖(3.7)我們可以發現，當我們以極緩慢的速度對系統作功去改變 λ 時，外力對系統的作功與系統本身 Free-energy 的差還有 Jarzynski equality 的結果都相當接近。這是因為在極緩慢的改變下，系統幾乎都處在接近平衡狀態，所以這時候我們的作功就會等於系統本身 Free-energy 的改變量。但在圖(3.8)時，我們發現當系統快速改變時，平均的作功就會大於系統 Free-energy 的改變量，但是即使如此我們取 Jarzynski equality 以後的結果還是會趨近 Free-energy 的改變量。有前面的兩張圖我們可以得知，即使在一個非可逆系統中我們仍然可以利用 Jarzynski equality 去計算出系統 Free-energy 的改變量。

接下來我們將針對圖(3.8)的其中一個點去分析每次作功的過程，我們可以得到下面的圖(3.9)：



圖(3.9) 作功的分佈圖，綠色線條為利用 partition function 計算出來 Free-energy 改變量的位置；紅色箭頭表示經由 Jarzynski equality 所得到的平均值；藍色箭頭則為平均的作功。

由圖(3.9)我們可以發現，原本我們實驗所得到平均的作功會落在藍色箭頭的位置，而且會大於系統本身 Free-energy 的改變量，這點符合我們在第二章開頭中所提到的(方程式 2.3)。但是當我們去作 Jarzynski equality 之後，我們發現由於取了指

數的效果，使得 Jarzynski Equality 會將整個實驗做一個類似加權平均的效果，放大在 ΔF 附近實驗的比例，使得整個實驗所得到的結果會接近由 partition function 所計算出來的結果。

3.2.2.3 External parameter λ and Free-energy II

在上一節裡，我們把 DNA 看作是彈力常數固定($K=\text{const}$)的彈簧，然而在真實的世界中 DNA 裡的結構力學並不能用這樣一段彈簧完全的描述。因此在這一小節裡為了使我們的系統更逼近真實世界中的 DNA，我們做了另一個假設，假設這段描述 DNA 的彈簧它的彈力常數會隨拉長的長度改變 $K(\lambda')$ 。在這裡 λ' 表示 DNA 拉長的長度，經過計算可以得到 λ' 與 λ 的關係：

$$\lambda' = \frac{1}{1+2\frac{K}{K'}} \lambda \quad (3.20)$$

並且

$$K(\lambda') = \begin{cases} K_1 & \text{if } \lambda' < L \\ K_2 & \text{if } \lambda' \geq L \end{cases} \quad (3.21)$$

這樣一來，我們在上一節裡所計算 Free-energy 所作的一些假設在這裡將不再成立。雖然在這裡的系統變為較為複雜，但我們依然可以利用 3.1 節裡的結果計算出系統的 Free-energy 與 λ 的關係。在這裡，當 $\lambda' < L$ 時，我們可以沿用上一小節裡的結果(3.18)。

當 $\lambda' \geq L$ 時上一節的結果將不再成立；但我們可以把系統分作 DNA 與 optical tweezers 兩個部分來看，如此一來便可以分別計算出其 Free-energy 的差。最後在加上因為系統的 K 值改變而產生的 ΔF ，這樣就可以計算出整個系統在變化前後 Free-energy 的差。

所以首先我們去計算 DNA 部分的 ΔF 。首先是 λ' (DNA 拉長的長度) 從 0 變化到 L 時所改變的位能(λ 從 0 變化到 λ_L)：

$$\Delta F_1 = \frac{1}{2} K_1 (L)^2$$

接下來是 λ' 從 L 變化到 λ'_F 時所改變的位能(λ_L 變化到 λ_F)：

$$\Delta F_2 = \frac{1}{2}K_2((\lambda'_F)^2 - (L)^2)$$

在這裡

$$\lambda'_F = \frac{1}{1 + 2\frac{K}{K'}}\lambda_F$$

接下來我們去計算 optical tweezers 所產生的 ΔF ，得到：

$$\Delta F = K' \left(\frac{\frac{K}{K'}}{1 + 2\frac{K}{K'}}\lambda_F \right)$$

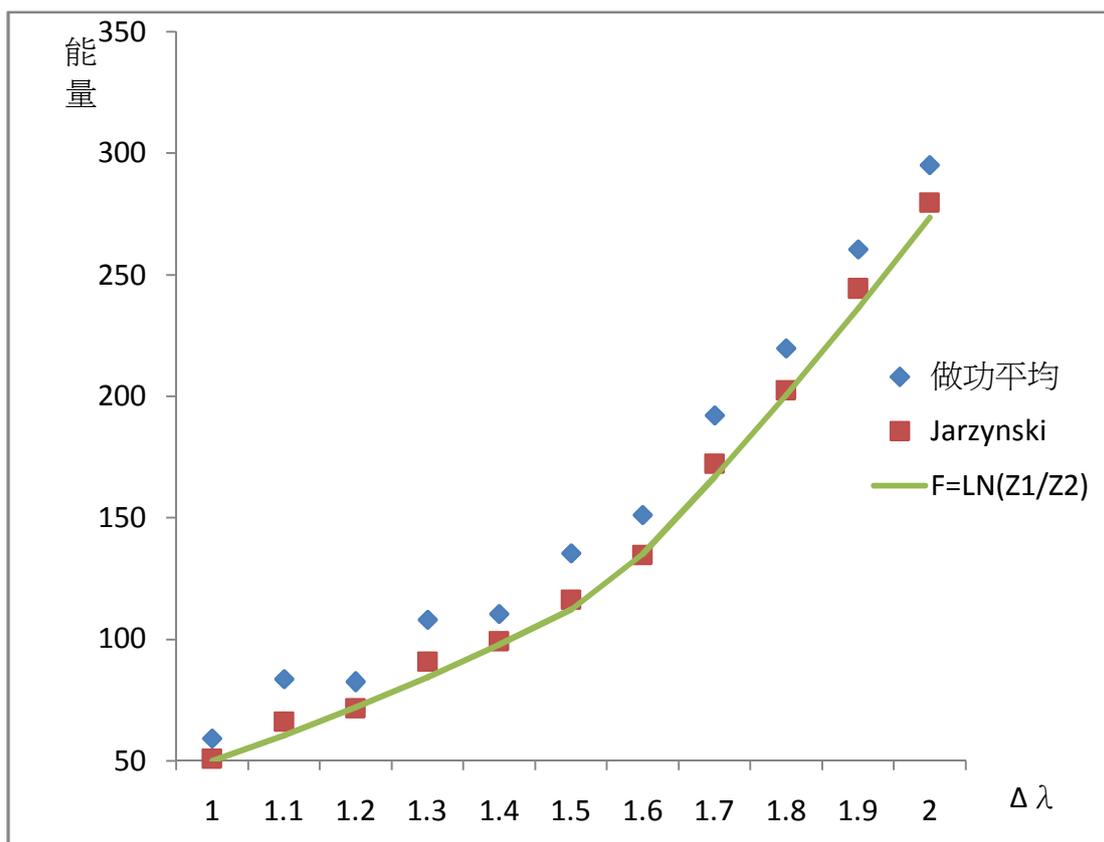
並且由 3.1 節裡的結果，我們知道系統因 K 改變而產生的 ΔF ：

$$\Delta F = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right)$$

整理後可以得到：

$$\Delta F = \begin{cases} \frac{1}{2}K''((\lambda_F)^2 - (L)^2) & \text{if } \lambda_F < (1 + 2\frac{K}{K'})L \\ \frac{1}{2}K_1(L)^2 + \frac{1}{2}K_2 \left(\left(\frac{\lambda_F}{1 + 2\frac{K}{K'}} \right)^2 - (L)^2 \right) + K' \left(\frac{\frac{K}{K'}\lambda_F}{1 + 2\frac{K}{K'}} \right) + \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) & \text{else} \end{cases}$$

有了這些結果之後，接下來我們一樣可以去比較做功的平均值、Jarzynski equality 和 Free-energy 的關係，得到下面的圖(3.9)。



圖(3.10) K 隨 λ 改變，做功的平均值、Jarzynski equality、Free-energy 與 λ 的關係圖。

在圖(3.10)中，我們一樣發現，當我們去作很多次實驗以後，外力對系統的作功會大於系統本身 Free-energy 的改變量。但是當我們去作 Jarzynski equality 的修正以後，發現所得到的結果居然還是趨近經由計算所得到之系統本身 Free-energy 的改變量。

由前面的模擬中，我們驗證了 Jarzynski equality 的準確性。如此一來，我們就可以利用一個非平衡的實驗系統去求得一個平衡系統裡的物理量：Free-energy。

且由前面的實驗裡，我們發現雖然系統的作功大於 Free-energy 的改變，但在實際上，其差異並不大(大約在百分之十至二十之間)。也就是說系統即使是一個非可逆的系統，其能量耗散也不大。在我們模擬的結果裡我們發現，雖然系統處在不可逆的反應中，但其 entropy 的改變量並不大(sec 3.2.2.1)。並且系統本身動能變化也很小。在這裡，我們的作功主要是去改變外力場；所以系統本身動能的改變決定於外力場的改變速度。但為了使 optical tweezers 能抓住小球，外力場

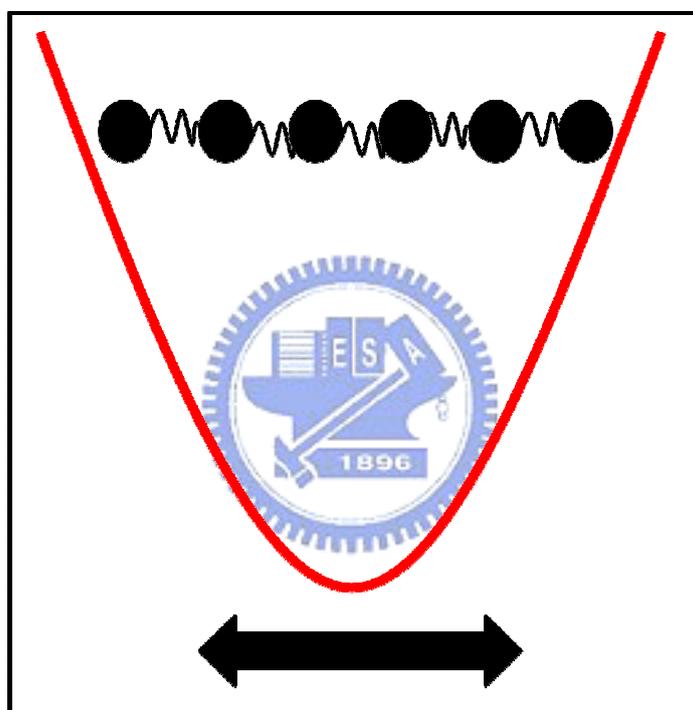
的改變就不能太快(不能大於小球移動的速度，這點將在下節中說明。)，所以系統動能的變化也不會太大。所以導致在微觀系統裡的能量耗散極小。



3.3 Oscillatory Tweezers

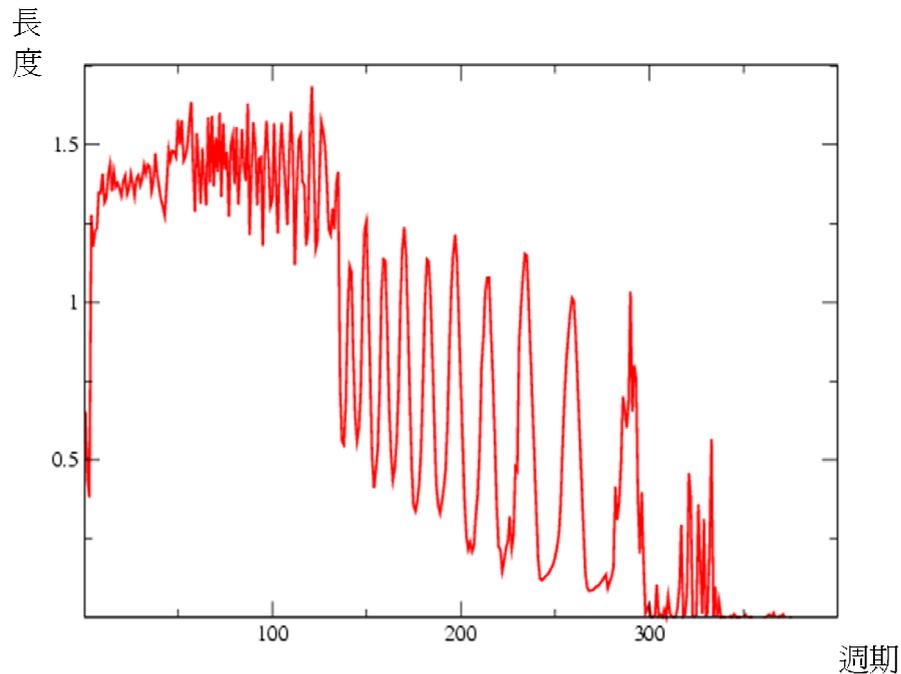
在前一節裡我們利用了分子動力學的模擬去驗證了 Jarzynski equality，而在我們的模擬裡利用了兩道 optical tweezers 去拉 DNA。但在真實的實驗中，我們可以只利用一道 optical tweezers 就可以達到拉長 DNA 的效果，在這一節裡我將去討論這其中的力學。

在這裡有人稱這種方法為 Oscillatory Tweezers。其原理是利用一道雷射光快速的來回移動，進而對 DAN 產生拉長的效果。接下來我們將利用分子動力學的模擬來模擬如何用一道雷射光來拉長 DNA，其系統簡單的描述如圖(3.10)：



圖(3.11) Oscillatory Tweezers 模擬之系統，紅線表示 optical tweezers 之強度。

模擬後我們可以得到下面的圖(3.12)：



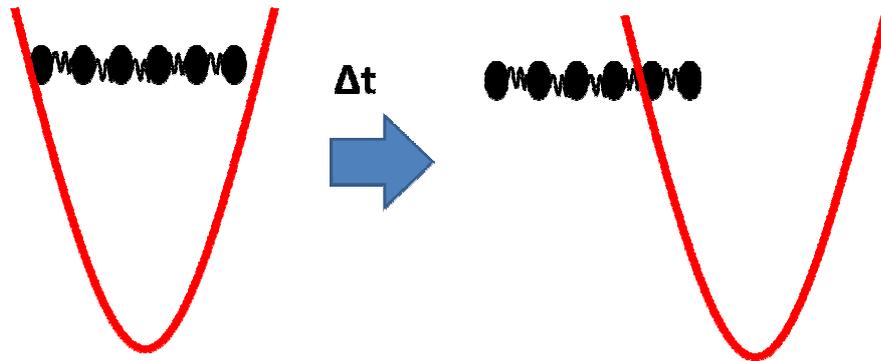
圖(3.12) 雷射光震盪週期與 DNA 伸長長度關係圖。

在圖(3.12)，我們可以發現，當雷射光震盪的速度相當快時，我們的確可以達到拉長 DNA 的效果。但是當速度稍微慢一點時，DNA 拉長的效果似乎就沒有那麼的明顯了。甚至當 optical tweezers 慢到一個程度後，DNA 將不再拉長。接下來我們將針對以上的解果作進一步的分析。

要了解為何得到圖(3.12)裡的結果，首先我們必須了解，為何一道雷射光就可以達到拉長 DNA 的效果。其主要的原因是因為力場的改變，在前面章節裡我們曾經把 optical tweezers 看作是一個彈簧(均勻力場)，然而實際上能把 optical tweezers 看作是一個均勻的力場只能在一個極小的範圍內。一旦出了這個範圍，粒子將不再受到 optical tweezers 的影響(不受外加力場的影響)。正如圖(3.11)所描述的，optical tweezers 所能影響的範圍只有紅線以內的區域。

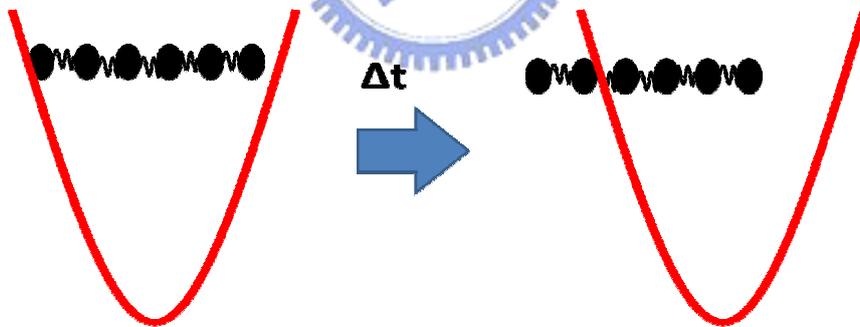
而 Oscillatory Tweezers 之所以能拉長 DNA 主要的原因就是來自於這種力場的改變。接下來我們可以開始去討論圖(3.12)的結果，由圖(3.12)我們可以看到，當 Oscillatory Tweezers 震盪的週期很小的時候，此時外加力場的改變相當快速。在這個時候受 DNA 裡每個分子移動的速度跟不上外加力場改變的速度(圖(3.13))。因此 DNA 可以明顯的感受到外加力場的改變，以致於 DNA 拉長的效果就相當

明顯。



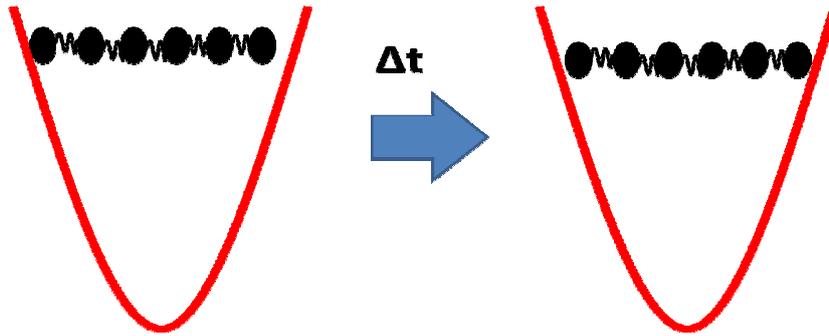
圖(3.13) 短週期的 Oscillatory Tweezers。此時外力場的改變對 DNA 而言相當明顯。

然而當我們慢慢去加大震盪週期，使得外加力場的改變沒那麼快速。此時分子移動的速度剛好與外加力場改變的速度相近(圖(3.14))。因此對於 DNA 而言，外力場的改變就沒有那麼的明顯，導致 DNA 拉長的效果慢慢下降(在圖(3.12)中在周期介於 130~300 之間，我們看到 DNA 的長度呈現震盪，其主要原因是因為我們觀察的時間都相同，導致我們看到的是不同相位的 Oscillatory Tweezers，所以才會出現這種震盪。)



圖(3.14) 較長週期的 Oscillatory Tweezers。此時外力場的改變對 DNA 而言較不明顯。

而當我們的週期大到一定的程度以後，此時外力場的改變速度就相當的緩慢，且遠小於分子移動的速度(圖(3.15))。DNA 有足夠時間達到瞬間平衡，自然就不會有拉長的效果。



圖(3.15) 週期極長的 Oscillatory Tweezers。此時對 DNA 而言外力場並沒有改變。

然而這裡值得我們去注意的是，當我們的週期極短的時候(外力場改變速度極快)，我們發現 DNA 拉長的效果明顯的下降。經過計算，我們發現這是由於 Oscillatory Tweezers 的振盪頻率接近 DNA 處在 optical tweezers 靜止時，DNA 本身的振盪頻率所產生的共振現象。在這裡我們可以列出 DNA 處在 optical tweezers 靜止時的 Hamiltonian 方程：

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \dots + \frac{p_n^2}{2m} + \frac{1}{2}K'(q_1)^2 + \frac{1}{2}K(q_1 - q_2)^2 + \frac{1}{2}K(q_2 - q_3)^2 + \dots + \frac{1}{2}K(q_{n-1} - q_n)^2 + \frac{1}{2}K'(q_n)^2$$

並且得到系統的運動方程式，整理過後得到：

$$\begin{aligned} \frac{d^2 q_1}{dt^2} &= \omega'(q_1) + \omega(q_1 - q_2) \\ \frac{d^2 q_2}{dt^2} &= \omega(q_2 - q_1) + \omega(q_2 - q_3) \\ \frac{d^2 q_3}{dt^2} &= \omega(q_3 - q_2) + \omega(q_3 - q_4) \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ \frac{d^2 q_n}{dt^2} &= \omega(q_n - q_{n-1}) + \omega'(q_n) \end{aligned}$$

這裡 $\omega = K/m$ ($\omega' = K'/m$)，經過計算發現：

$$\begin{aligned}
\frac{d^2 L}{dt^2} &= \frac{d^2 q_1}{dt^2} - \frac{d^2 q_n}{dt^2} \\
&= \left(\frac{d^2 q_1}{dt^2} - \frac{d^2 q_2}{dt^2} \right) + \left(\frac{d^2 q_2}{dt^2} - \frac{d^2 q_3}{dt^2} \right) + \dots + \left(\frac{d^2 q_{n-1}}{dt^2} - \frac{d^2 q_n}{dt^2} \right) \\
&= 2\omega((q_1 - q_2) + (q_2 - q_3) + \dots + (q_{n-1} - q_n)) + \omega'(q_1 - q_n) \\
&= 2\omega L + \omega' L
\end{aligned}$$

在這裡 L 表示 DNA 的伸長量，接下來我們去解上面的二階微分方程，就會發現：

$$L = A e^{-i(2\omega + \omega')}$$

這裡 A 是一個常數，可以由初始條件決定。但我們的重點不在 A ，而是由上式可以發現 L 隨時間震盪，且頻率為：

$$2\omega + \omega'$$

經過我們實際帶數值下去計算，發現此震盪頻率剛好就是在圖(3.11)中一開始的位置。所以我們認為圖(3.11)中之所以在頻率極小時，DNA 拉長的效果會明顯的下降是因為 Oscillatory Tweezers 與系統所產生的共振現象。

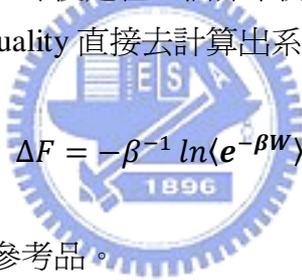
第四章 結論

在實驗中，常常利用到一種稱作 Differential scanning calorimetry 或稱 DSC 的儀器[9]。這是一種利用一種已知的參考品與實驗的樣品，經由比較而測量出實驗在反應前後能量差的儀器。然而在這個儀器的使用上是有限制的。那就是在這裡參考品在實驗變化的過程中，能量的改變必須是我們早就知道的。然而經過本篇論文以後，我們學得一種新的方法去測量系統在反應前後的能量變化，就是 Jarzynski equality。

在我們的論文裡，我們已經明確的介紹了 Jarzynski equality。在一個平衡系統裡我們可以很容易的找出 Free-energy。

$$\Delta F \equiv F_F - F_I$$

然而在第二章裡，我們知道，即使是在一個非平衡的(不可逆的反應)系統裡，我們一樣可以利用 Jarzynski equality 直接去計算出系統能量的改變。


$$\Delta F = -\beta^{-1} \ln \langle e^{-\beta W} \rangle$$

而不需要再去找一個比較的參考品。

並且在第三章，我們確利用了數值模擬的方法，去證明了 Jarzynski equality 的準確性。在無限慢的變化過程中，做功的平均、Jarzynski equality 與 partition function 所得到的結果都極為相近。然而在一個非無限慢的過程中，系統不再是一個平衡系統，反應也不是可逆反應。這時外界對系統所做的功雖然會大於 partition function 所得到的結果，也就是系統真實的能量改變。但是我們依然可以利用 Jarzynski equality 去求得系統反應前後能量的改變(在我們所考慮的兩個系統裡這都成立)。並且我們也從實驗結果裡得知，原來之所以在微觀系統裡能量的耗散極小，極有可能是因為反應時系統本身動量的變化並不大，也就是系統溫度的改變不大，這是在巨觀系統裡較不常見的。

而 Jarzynski equality 的重要性，就在於它是一條連接平衡統計與非平衡統計的等式。它的巧妙之處就在於使我們可以利用無數次的非平衡實驗，去求得一個從平衡系統中求得的物理量。然而這條等式有沒有其不適用的地方，這我們還不

得而知。但我相信這條等式的出現將使許多的問題變得簡單化。特別是在我們這裡所提到的測量系統反應前後的能量變化。

另外，在我們的模擬裡也成功的模擬出 Oscillatory Tweezers 的結果。並且也從其中找到 DNA 在 Oscillatory tweezers 的作用下，伸長的長度與 Oscillatory tweezers 震盪的頻率關係。在這裡雖然 DNA 伸長的長度與 Oscillatory tweezers 的頻率雖然沒有定量上的比例關係，但在定性上卻有著某種相對應的關係。在這裡外加力場變化速度如果夠快，對 DNA 而言的確可以達到拉長的效果。但當外加力場變化速度與分子移動速度相當時，DNA 仍然可以拉長，只是效果不如前者來得顯著。但如果外加力場改變速度遠不如分子移動的速度時，這時 DNA 則有足夠的時間達到平衡，那麼此時 DNA 本身就不會受外加力場震盪的影響而拉長。

然而本篇論文裡所介紹的 Jarzynski equality 都只侷限在 canonical ensemble 裡，然而在 non-canonical 裡 Jarzynski equality 是否成立，又或者有類似的等式存在，這將會是我們接下來研究的一個方向。另外，在我們的模擬裡，我們對 DNA 本身做了許多的簡化，然而這並不是我們要的結果。所以在接下來我們將盡可能的對一個真實的 DNA 作模擬，並且還不一定侷限在 DNA 裡，甚至蛋白質或其他的一些生物馬達等系統裡的 Free-energy 改變都將是我們接下來的研究重點。

參考文獻

- [1] July 2005 Physic Today,43
- [2] C. Jarzynski, Phys Lett. 78 , 2690 (1997)
- [3] J. Liphardt, S. Dumont, S. B. Smith, I. Tinoco, and C. Bustamante, Science 296, 1832 (2002_.
- [4] D. Collin, F. Ritort, C. Jarzynski, S. B. Smith, I. Tinoco, and C. Bustamante, Nature (London) 437, 231 (2005).
- [5] R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitsume, Statistical Physics II: Nonequilibrium Statistical Mechanics (Springer-Verlag, Berlin, 1985), Chap. 2.
- [6] We assume these initial conditions regardless of whether or not the thermalization assumption mentioned above is met. Thus, even if, for instance, the system is isolated during the switching process, we still assume that it was earlier allowed to thermalize with some heat reservoir.
- [7] Gaun E. Crooks (unpublished).
- [8] H. Goldstein, Classical Mechanics, 2nd ed. (Addison-Wesley, Reading, MA, 1980), Secs. 10-5 and 11-7.
- [9] <http://www.pslc.ws/mactest/dsc.htm>
- [10] C. Jarzynski, Phys Rev. E 56, 5018 (1997)