

Chap1 鈉鉀離子幫浦的傳輸原理

在生物細胞細胞膜上，有許多能讓物質通過的構造，通常由脂質或蛋白質構成。有一類構造能讓分子因內外濃度差使其用擴散的方式通過而不需要消耗能量，這樣的運輸通常稱為被動運輸；而另外一類構造則可利用消耗能量，也就是利用 ATP 分解產生的能量，使得物質可以抵抗濃度梯度來進行運輸，換句話說，就是使低濃度區域的物質仍可以往高濃度區域進行運輸；這樣的運輸通常稱為主動運輸。而本論文所探討的鈉鉀離子幫浦蛋白質中鈉鉀離子的運輸便是主動運輸的一種。

細胞膜上鈉鉀幫浦的作用是每分解一個 ATP，便可以把三個 Na^+ 運出細胞外，並把兩個 K^+ 運入細胞內。通常細胞內 Na^+ 為 5-15mM， K^+ 為 140mM；細胞外 Na^+ 為 145mM， K^+ 為 5mM。由於每次向外運出三個正電荷，向內運入兩個正電荷，因此細胞膜內相對於細胞膜外變成負電荷，也就是產生了電位梯度，大小通常為 -100mV。這個系統包含了由離子運輸產生的離子濃度梯度以及電位梯度，通常稱為電化學梯度(electrochemical gradient)。

這個運送鈉鉀離子的過程，原則上是一個連續變化的過程，但是可以利用鈉鉀幫浦蛋白質與鈉鉀離子間的結合釋放過程所導致在構型上的不同，來分成個四步驟，而鈉鉀幫浦就是利用四步驟循環[1]來驅動的：

1. 鈉鉀離子幫浦蛋白質在細胞膜內側和 3 個 Na^+ 結合。
2. 由一種蛋白質激酶催化 ATP 分解，其產生的磷酸根和鈉鉀幫浦蛋白質作用使後者磷酸化，並產生構型上的改變，此時 3 個 Na^+ 由細胞膜內側往細胞膜外側輸送並且釋放。
3. 在鈉離子釋放之後，2 個 K^+ 在細胞膜外側和磷酸化的鈉鉀幫浦蛋白質結合。
4. 一種水解酶催化去除磷酸化鈉鉀幫浦蛋白質上的磷酸基，使得該蛋白質恢復成去磷酸化後原來的構型，並且將 K^+ 輸送進入細胞膜。

2.1 鈉鉀離子幫浦動力模型

通常鈉鉀離子幫浦的離子運輸是一個連續的過程，由於傳輸離子過程中某些過程其自由能的變化較小，因此將該過程視為一個狀態。由此發展出來的模型有二階模型還有四階模型。為了方便起見，下面我們僅討論鉀離子的傳輸。二階模型示意圖如 Fig2.1，其中 E 為沒有和鉀離子結合之狀態，ES 為有和鉀離子結合之狀態，而上下兩部份分別表示鉀離子在細胞膜外接合以及向細胞膜內釋放的過程。

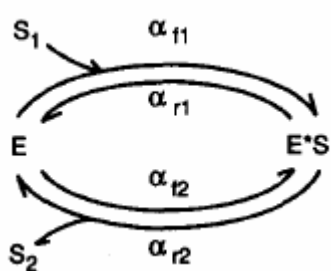


Fig2.1 二階模型示意圖(Michaelis-Menten model)

E*S 為蛋白質和受質接合的狀態，E 為沒有和受質接合的狀態， α 為速率係數，S1 為系統所接合的受質，S2 為系統所釋放的受質。

而四階模型示意圖如 Fig2.2.

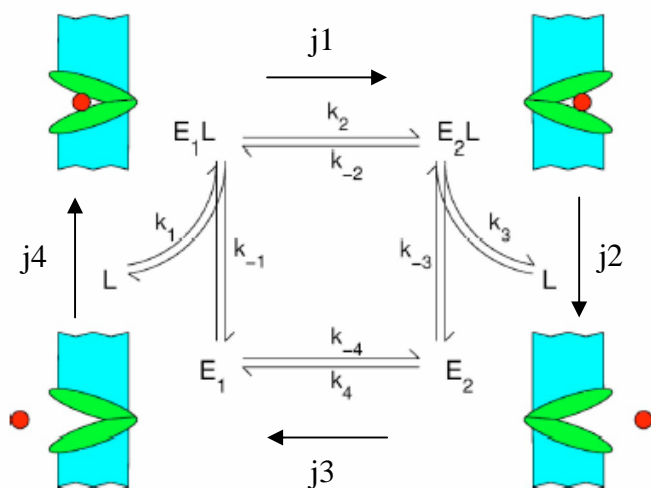


Fig2.2 四階模型示意圖

藍色綠色部分為鈉鉀離子幫浦蛋白質，圓形為受質鉀離子， k 為速率係數，E1 表示蛋白質構型為向細胞膜外接合，E2 則為向內；L 為受質，EL 表示蛋白質已和受質接合。

E_1L 和 E_2L 皆為和鉀離子結合的狀態濃度，而 E_1, E_2 皆為未接合鉀離子之狀態， L 代表鉀離子濃度。而各個過程分別代表：

$E_1 \leftrightarrow E_1L$ ：細胞膜在細胞膜外側內接合 K^+

$E_1L \leftrightarrow E_2L$ ：鈉鉀幫浦改變構型，將 K^+ 移至細胞膜內側

$E_2L \leftrightarrow E_2$ ：鈉鉀幫浦將 K^+ 在細胞膜內釋放

$E_2 \leftrightarrow E_1$ ：鈉鉀幫浦改變構型回到原狀態

這四個狀態即為在 chap1 所介紹的四步驟循環，而且在鈉鉀離子幫浦蛋白質構型改變速度遠快於離子結合和釋放的速度時，二階模型即為四階模型之近似。

由於細胞膜上具有非常多的鈉鉀離子幫浦，通常我們利用 Master equation 來描述系統各狀態濃度(參見附錄 A)[2]，於是便可以將系統簡化成化學動力方程式來描述：

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} [E_2L] \\ [E_1L] \\ [E_2] \\ [E_1] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_3 - k_{-2} & k_2 & k_{-3}[L] & 0 \\ k_{-2} & -k_{-1} - k_2 & 0 & k_1[L] \\ k_3 & 0 & -k_4 - k_{-3}[L] & k_{-4} \\ 0 & k_{-1} & k_4 & -k_{-4} - k_1[L] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [E_2L] \\ [E_1L] \\ [E_2] \\ [E_1] \end{pmatrix} \quad (2.1-1)$$

式中 k 為速率係數，其中 $[L]$ 為鉀離子濃度，我們考慮時間量測的尺度不大，因此可以將其視為幾乎不隨時間改變而當成是常數，利用這個近似便可將原來的非線性方程式化為線性方程。為了表達方便起見，我們可以將常數鉀離子濃度 $[L]$ 併入速率係數之中成為新的係數。

在一般生物細胞中，ATP 分解會產生 ADP、磷酸根離子，以及能量。分解產生的能量可讓離子能與離子幫浦蛋白質結合，而磷酸根離子則可和鈉鉀離子幫浦蛋白質鍵結來改變該蛋白質的構型使得離子得以橫跨細胞膜，這是鈉鉀幫浦傳輸的原理。不過鄭天佑博士在 1983 年時做了一個實驗，他將細胞中的 ATP 去除，也就是不使用 ATP 的分解來提供能量；取而代之的是在細胞膜上加交流電場，並且用具有放射性的銣離子取代鉀離子，用以觀察細胞膜中離子的傳輸 [3][4][5]。而實驗結果則證實了外加交流電場一樣也可以導致離子的傳輸，並且得出外加電場為 20V/cm 且頻率為 1.0kHz 時鈉鉀離子幫浦具有最佳的傳輸效率。有了這樣的實驗結果，於是便有人開始發展由外加電場和鈉鉀離子幫浦蛋白質構型之間的耦合所產生的離子傳輸理論 [6][7]，並稱之為電構型耦合理論 (Theory of electroconformational coupling, TEC)。而我們需要討論的系統就是這個理論所建立的模型。

在我們考慮的系統中，如果沒有 ATP 供應能量或是沒有其他外加場供應能量的話，系統是沒有辦法進行淨傳輸而必須進入細節平衡狀態(detailed balance)，詳細內容請參考附錄 A，其意義上為化學系統在趨於平衡而穩定時，不僅各態濃度不再改變，並且各時刻下任意兩態之間亦不存在淨流量。

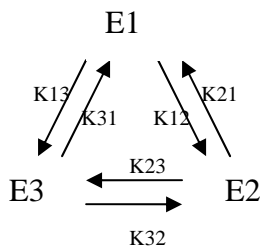


Fig.2.3 三階模型(Briggs-Haldane model)速率係數示意圖
 E_i 為各系統狀態， K_{ij} 為由 i 往 j 方向之反應速率係數。

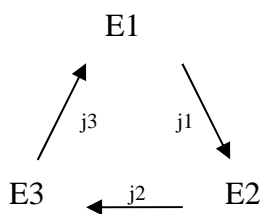


Fig.2.4 三階模型(Briggs-Haldane model)瞬時流量示意圖
 E_i 為各系統狀態， j_i 為各狀態間之瞬時流量。

以我們後面會討論到的三階系統為例，如圖 Fig2.3、Fig2.4。如果三階系統處於細節平衡狀態，則各狀態瞬時淨流量 j 皆為 0。若將瞬時淨流量之方向定義如 Fig3.4，並將其寫為矩陣形式，則為

$$\begin{bmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} k_{12} & -k_{21} & 0 \\ 0 & k_{23} & -k_{32} \\ -k_{13} & 0 & k_{31} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad (2.1-2)$$

我們能這樣定義瞬時流量的原因是，從 j_1 來看，若 E_1 越大或 E_2 越小，則化學反應就越具有從 E_1 流向 E_2 的趨勢；並且從物理因次方面來看，速率係數乘以狀態濃度具有單位濃度除以單位時間的因次，這可從(2.1-1)式看出。

若系統處於細節平衡，則各態間狀態濃度不在變化且瞬時淨流量為 0，我們定義平衡態濃度 $\lim_{t \rightarrow \infty} E_i(t) = E_{is}$ 則可將(2.1-2)式化為

$$\begin{bmatrix} k_{12} & -k_{21} & 0 \\ 0 & k_{23} & -k_{32} \\ -k_{13} & 0 & k_{31} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{1s} \\ E_{2s} \\ E_{3s} \end{bmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{E_{1s}}{E_{2s}} = \frac{k_{21}}{k_{12}}, \frac{E_{2s}}{E_{3s}} = \frac{k_{32}}{k_{23}}, \frac{E_{3s}}{E_{1s}} = \frac{k_{13}}{k_{31}}$$

$$\Rightarrow \frac{k_{21}k_{32}k_{13}}{k_{12}k_{23}k_{31}} = \frac{E_{1s}E_{2s}E_{3s}}{E_{2s}E_{3s}E_{1s}} = 1$$

$$\Rightarrow k_{12}k_{23}k_{31} = k_{21}k_{32}k_{13} \quad (2.1-3)$$

(2.1-3)式為三階化學動力系統在平衡態時為了符合細節平衡，使得其速率係數必須符合這樣的條件，即正反應速率係數乘積同於逆反應速率係數乘積。仿照前面的討論(2.1-1)的動力系統在速率係數為定值時將會得到類似於(2.0-3)的速率係數限制條件

$$k_1k_2k_3k_4 = k_{-1}k_{-2}k_{-3}k_{-4} \quad (2.1-4)$$

但是在我們所考慮的 TEC 模型中，由於系統具有外加交流電場，它將會影響到系統的速率係數，導致其值為時間的函數，我們接著將說明外加交流電場如何影響速率係數。

在化學系統中，各種不同狀態具有不同的自由能(Gibbs free energy)，狀態間自由能差距的物理意義為在可逆反應下，等壓以及等溫過程中，系統可從外界得到除了體積改變用功以外的能量，並可將其值定義為

$$G \equiv U + PV - TS \quad (2.1-5)$$

U 、 P 、 V 、 T 、 S 分別是系統內能、壓力、體積、溫度、熵。我們也可從熱力學定律出發來解釋 Gibbs free energy 的物理涵義。在等溫等壓狀態下可逆反應中系統內部熵變化可寫為

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta U + W}{T} = \frac{\Delta U + P\Delta V + W'}{T} \quad (2.1-6)$$

其中 Q 為系統從溫度為 T 的熱庫中所擷取出的熱能， W 為系統對外界所做的功， W' 為除了體積改變以外系統對外界所做的功。接著利用等溫以及等壓條件可將(2.1-5)式化為

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S = -W' \quad (2.1-7)$$

可知狀態間自由能差距即外界對系統內所做體積改變以外的功，且

$\Delta G < 0$ ，系統對外界做功，反應有往末態進行的趨勢

$\Delta G = 0$ ，系統和外界彼此不做功，沒有往初態或未態進行的趨勢

$\Delta G > 0$ ，外界對系統做功，反應有返回初態的趨勢

和物理系統的能量意義上類似，它可以決定系統反應改變的趨勢。系統狀態間平衡時的自由能差值與平衡常數之間具有下列關係：

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (2.1-8)$$

K_{eq} 為系統之平衡常數， ΔG° 為平衡狀態下反應後和反應前 Gibbs 自由能差值， R 為亞佛加厥常數， T 為絕對溫度。

以三階系統 Fig3.3 為例，系統達平衡時任意兩狀態皆為平衡態，即為

$$K_{eq} = \frac{k_{ij}}{k_{ji}} = \frac{E_{js}}{E_{is}} \quad (2.1-9)$$



綜合(2.1-5)(2.1-6)可得

$$K_{eq} = \frac{k_{ij}}{k_{ji}} = \frac{E_{js}}{E_{is}} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (2.1-10)$$

若此時我們外加一個交流電場，導致細胞膜電位改變，則(3.1-7)式可寫為

$$K_{eq} = \frac{k_{ij}}{k_{ji}} = e^{-\frac{\Delta G^\circ + q\phi(t)}{RT}} \quad (2.1-11)$$

其中 q 為 i 和 j 狀態間不同蛋白質構型所產生之不同等效電荷， $\phi(t)$ 為細胞膜表面之外加場電位差。此處我們假設電位差的改變速度比離子通道蛋白質構型的改變慢的多，因此自由能雖然在改變，仍可將此過程視為處於平衡狀態。

有了(2.1-11)式後，我們可以猜測速率係數的形式為

$$k_{ij} = e^{\frac{-\delta_{ij}(\Delta G^\circ + q\phi(t))}{RT}}$$
$$k_{ji} = e^{\frac{(1-\delta_{ij})(\Delta G^\circ + q\phi(t))}{RT}} \quad (2.1-12)$$

其中 δ_{ij} 為分配係數(apportionment constant)，由實驗所測定，它可以劃分平衡狀態時正反應和逆反應分別具有的自由能比重。

由(2.1-9)式後我們可以把速率係數寫成時變以及不隨時變部分

$$k_{ij} \equiv h_{ij} e^{d_{ij}\psi(t)} \quad (2.1-13)$$

其中 $h_{ij} > 0$ 。由於我們要求系統在去除外加場後($\psi(t) = 0$)系統能處於細節平

衡，因此 h_{ij} 部分仍須滿足 (2.1-3)式的條件。

我們所取的外加場 $\psi(t)$ 的形式為 $A\sin(\omega t)$ 或 $A\cos(\omega t)$ ， A 為外加場振幅。除了外加簡諧波，也可以討論外加噪聲項的情形，但本文中不予討論。

了解了這個 TEC 模型的建構過程後，接著將討論這個系統的一些動力學的性質。由於方便起見，本章接下來會討論三階系統的性質，並且可以將三階系統所得的結果延伸至 TEC 的四階模型，也可以將其推廣至 n 階的環狀動力系統。

2.2 三階系統點源的動力行爲

我們在研究動力系統 $\frac{d\mathbf{x}}{dt} = F(\mathbf{x}, t)$ 的時候，常常討論 $F(\mathbf{x}, t) = 0$ 的情形，也就是點源項的動力行爲，此處我們考慮較為簡單的情形，也就是三階的環狀系統，生物系統中通常稱爲 Briggs-Haldane model，其系統狀態示意圖如 Fig.2.3 所示。

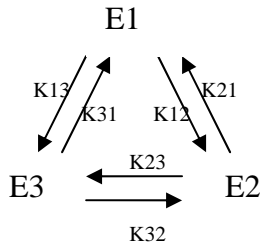


Fig.2.3 三階模型(Briggs-Haldane model)速率係數示意圖
E_i 爲各系統狀態，K_{ij} 爲由 i 往 j 方向之反應速率係數。

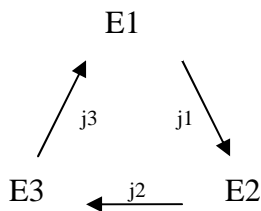


Fig.2.4 三階模型(Briggs-Haldane model)瞬時流量示意圖
E_i 爲各系統狀態，j_i 爲各狀態間之瞬時流量。

此系統可以用微分方程式來表示：

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(k_{12} + k_{13}) & k_{21} & k_{31} \\ k_{12} & -(k_{21} + k_{23}) & k_{32} \\ k_{13} & k_{23} & -(k_{31} + k_{32}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \equiv \mathbf{ME} \quad (2.2-1)$$

E_1 E_2 E_3 分別爲三個狀態的濃度，由於環狀系統各狀態濃度總和爲定值，故

$$E_1 + E_2 + E_3 = E_0 \quad (2.2-2)$$

並且由上節的結果可知化學速率係數可寫爲

$$k_{ij} \equiv h_{ij} e^{d_{ij}\psi(t)} \quad (2.1-13)$$

此處我們考慮外加場型式為 $\psi(t) = A \sin(\omega t)$ ， A 為外加場振幅， ω 為外加場頻率，便可將(2.1-13)寫為

$$k_{ij} \equiv h_{ij} e^{d_{ij}\psi(t)} \quad (2.2-3)$$

其中 $h_{ij} > 0$ 。

接著我們定義瞬時流量和系統狀態濃度間的轉換關係

$$\mathbf{j} = \begin{bmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{12} & -k_{21} & 0 \\ 0 & k_{23} & -k_{32} \\ -k_{13} & 0 & k_{31} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \equiv \mathbf{A} \mathbf{E} \quad (2.2-4)$$

瞬時流量 \mathbf{j} 的量值由(2.2-4)定義，方向如 Fig.2.4 所示。以 j_1 為例，可看出 E_1 較大 E_2 較小時 j_1 較大，且因次同於 $\frac{dE}{dt}$ 。為了以後需要我們先求出 \mathbf{A}^{-1} ：

$$\mathbf{A}^{-1} = \frac{1}{k_{12}k_{23}k_{31} - k_{21}k_{32}k_{13}} \begin{bmatrix} k_{23}k_{31} & k_{21}k_{31} & k_{21}k_{32} \\ k_{13}k_{32} & k_{12}k_{31} & k_{12}k_{32} \\ k_{13}k_{23} & k_{13}k_{21} & k_{12}k_{23} \end{bmatrix} \quad (2.2-5)$$

其中

$$k_{12}k_{23}k_{31} - k_{21}k_{32}k_{13} \equiv j^+ \quad (2.2-6)$$

由於去除外加電場 $A \sin(\omega t)$ 後必須滿足(2.1-3)的 detailed balance 條件，即(2.2-3)式中不隨時變部份必須符合

$$h_{12}h_{23}h_{31} - h_{21}h_{32}h_{13} = 0 \quad (2.2-7)$$

雖然由(2.2-3)(2.2-7)式可知在外加場 $A \sin(\omega t) = 0$ 時，也就是 $t = \frac{n\pi}{\omega}$ ， $n = 0, 1, 2, \dots$ 處

\mathbf{A}^{-1} 存在奇異點，但是在一般情形下 $t \neq \frac{n\pi}{\omega}$ 時則不存在奇異點，此時可假設奇異點對動力系統的狀態的影響很小而繼續推導。

有了 \mathbf{A}^{-1} 後可用(2.2-2)代入 $\mathbf{E} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{j}$ 關係中可得

$$E_0 = \frac{(k_{23}k_{31} + k_{13}k_{32} + k_{13}k_{23})j_1 + (k_{21}k_{31} + k_{12}k_{31} + k_{13}k_{21})j_2 + (k_{21}k_{32} + k_{12}k_{32} + k_{12}k_{23})j_3}{k_{12}k_{23}k_{31} - k_{21}k_{32}k_{13}} \quad (2.2-8)$$

此時定義符號 f_1 , f_2 , f_3 :

$$f_1 \equiv k_{23}k_{31} + k_{13}k_{32} + k_{13}k_{23} \quad (2.2-9)$$

恰為 $\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{j}^+$ 第一行元素和。同理， $\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{j}^+$ 第二行、第三行元素和分別為

$$f_2 \equiv k_{21}k_{31} + k_{12}k_{31} + k_{13}k_{21} \quad (2.2-10)$$

$$f_3 \equiv k_{21}k_{32} + k_{12}k_{32} + k_{12}k_{23} \quad (2.2-11)$$

並定義 $\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{j}^+$ 各元素總和為

$$F \equiv f_1 + f_2 + f_3 \quad (2.2-12)$$

於是(2.2-8)可改寫為

$$E_0 = \frac{f_1 j_1 + f_2 j_2 + f_3 j_3}{F} \quad (2.2-13)$$



接著我們利用(2.2-2)式系統各態濃度和為定值的條件，可以將系統狀態方程式(2.2-1)改寫為

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(k_{12} + k_{13} + k_{31}) & k_{21} - k_{31} \\ k_{12} - k_{32} & -(k_{21} + k_{23} + k_{32}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} k_{31}E_0 \\ k_{32}E_0 \end{bmatrix} \quad (2.2-14)$$

則系統點源項 E_{s1} , E_{s2} 由以下方程決定：

$$\begin{bmatrix} k_{12} + k_{13} + k_{31} & k_{31} - k_{21} \\ k_{32} - k_{12} & k_{21} + k_{23} + k_{32} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{s1} \\ E_{s2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{31}E_0 \\ k_{32}E_0 \end{bmatrix} \quad (2.2-15)$$

利用 Cramer's Rule

$$E_{s1} = \frac{k_{31}(k_{21} + k_{23} + k_{32}) - k_{32}(k_{31} - k_{21})}{(k_{12} + k_{13} + k_{31})(k_{21} + k_{23} + k_{32}) - (k_{32} - k_{12})(k_{31} - k_{21})} E_0$$

$$= \frac{(k_{31}k_{21} + k_{31}k_{23} + k_{32}k_{21})E_0}{k_{12}k_{23} + k_{12}k_{32} + k_{13}k_{21} + k_{13}k_{23} + k_{13}k_{32} + k_{31}k_{23} + k_{31}k_{32} + k_{32}k_{21} + k_{12}k_{31}}$$
(2.2-16)

此處定義 $\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{j}^+$ 第一列元素和為

$$g_1 \equiv k_{31}k_{21} + k_{31}k_{23} + k_{32}k_{21}$$
(2.2-17)

將(2.2-12)(2.2-17)之定義代入(2.2-16)中可得

$$E_{s1} = \frac{g_1}{F} E_0$$
(2.2-18)

同理可將 $\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{j}^+$ 第二列、第三列元素和分別為定義為 g_2 , g_3 。並利用 Cramer's Rule 得出

$$E_{s2} = \frac{E_0 \begin{vmatrix} k_{12} + k_{13} + k_{31} & k_{31} \\ k_{32} - k_{12} & k_{32} \end{vmatrix}}{F} = \frac{E_0}{F} (k_{12}k_{32} + k_{13}k_{32} + k_{12}k_{31}) \equiv \frac{g_2}{F} E_0$$
(2.2-19)

由於 g_1 , g_2 , g_3 為矩陣 $\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{j}^+$ 之各列元素，顯然有

$$g_1 + g_2 + g_3 = F$$
(2.2-20)

由此可得

$$E_{s3} = E_0 - E_{s1} - E_{s2} = \frac{g_3}{F} E_0$$
(2.2-21)

(2.2-18)(2.2-19)(2.2-21)即系統的點源解。從系統狀態方程(2.2-1)可知，對於點源解不太變化的特殊情況，系統狀態解應當很接近於點源解，即

$$\frac{dE_{s1}}{dt}, \frac{dE_{s2}}{dt} \sim 0 \quad (2.2-22)$$

將點源解 $E_{s1} = \frac{g_1}{F} E_0$ 代入 $\frac{dE_{s1}}{dt} \sim 0$ 則

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{g_1 E_0}{F} \right) = E_0 \left(\frac{F \frac{dg_1}{dt} - g_1 \frac{dF}{dt}}{F^2} \right) \sim 0 \quad (2.2-23)$$

又由(2.2-3)式可得

$$\frac{dk_{ij}}{dt} = h_{ij} d_{ij} \omega A \cos(\omega t) e^{d_{ij} A \sin(\omega t)} = d_{ij} A \omega \cos(\omega t) k_{ij} \quad (2.2-24)$$

利用(2.2-24)式，將(2.2-23)式整理成

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{g_1 E_0}{F} \right) = E_0 \left(\frac{F \frac{dg_1}{dt} - g_1 \frac{dF}{dt}}{F^2} \right) = E_0 A \omega \cos(\omega t) \left(\frac{F g_{1d} - g_1 F_d}{F^2} \right) \sim 0 \quad (2.2-25)$$

其中

$$F_d \equiv (d_{12} + d_{23})k_{12}k_{23} + (d_{12} + d_{32})k_{12}k_{32} + (d_{13} + d_{21})k_{13}k_{21} + (d_{13} + d_{23})k_{13}k_{23} + (d_{13} + d_{32})k_{13}k_{32} \\ + (d_{31} + d_{23})k_{31}k_{23} + (d_{31} + d_{32})k_{31}k_{32} + (d_{32} + d_{21})k_{32}k_{21} + (d_{12} + d_{31})k_{12}k_{31}$$

$$\text{而 } g_{1d} \equiv (d_{31} + d_{21})k_{31}k_{21} + (d_{31} + d_{23})k_{31}k_{23} + (d_{32} + d_{21})k_{32}k_{21}$$

(2.2-25)告訴我們在外加場振幅 A 和外加場頻率 ω 都很小，且系統總狀態濃度不大的條件下，點源解可以近似於系統狀態解。

再將(2.2-18)(2.2-19)(2.2-21)式代入(2.2-4)式中可得點源項貢獻之瞬時流量

$$\begin{bmatrix} j_{S1} \\ j_{S2} \\ j_{S3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{12} & -k_{21} & 0 \\ 0 & k_{23} & -k_{32} \\ -k_{13} & 0 & k_{31} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{S1} \\ E_{S2} \\ E_{S3} \end{bmatrix} = \frac{E_0}{F} \begin{bmatrix} k_{12} & -k_{21} & 0 \\ 0 & k_{23} & -k_{32} \\ -k_{13} & 0 & k_{31} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \end{bmatrix} = \frac{E_0 j^+}{F} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (2.2-26)$$

其中(2.2-26)式存在下列關係

$$k_{12}g_1 - k_{21}g_2 = j^+ \quad (2.2-27)$$

$$k_{23}g_2 - k_{32}g_3 = j^+ \quad (2.2-28)$$

$$k_{31}g_3 - k_{13}g_1 = j^+ \quad (2.2-29)$$

同時我們也可以看出，三狀態點源項貢獻之瞬時流量相等

$$j_{S1} = j_{S2} = j_{S3} = \frac{E_0 j^+}{F} \equiv j_c \quad (2.2-30)$$

此結果也近似於 E_0 、 A 、 ω 很小條件下由系統狀態決定之瞬時流量。

除上述的方法外，也可用另一方法討論系統點源的情形，且該方法除了應用於本節的三階系統外，還可推廣至下一節所討論的 n 個狀態環狀系統。由(2.2-1)可知

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} -(k_{12} + k_{13}) & k_{21} & k_{31} \\ k_{12} & -(k_{21} + k_{23}) & k_{32} \\ k_{13} & k_{23} & -(k_{31} + k_{32}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k_{13} & 0 & k_{31} \\ k_{12} & -k_{21} & 0 \\ 0 & k_{23} & -k_{32} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} k_{12} & -k_{21} & 0 \\ 0 & k_{23} & -k_{32} \\ -k_{13} & 0 & k_{31} \end{bmatrix} \quad (2.2-31)$$

此時定義列交換矩陣

$$\mathbf{R}_{12} \equiv \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{R}_{23} \equiv \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.2-32)$$

將列交換矩陣乘於矩陣左邊可以交換該矩陣所指定的兩列。

由(2.2-31)和(2.2-32)知

$$\mathbf{M} = (\mathbf{R}_{12} \mathbf{R}_{23} - \mathbf{I}) \mathbf{A} = \left(\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \right) \mathbf{A} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \mathbf{A} \quad (2.2-33)$$

且由(2.2-1)系統點源項可寫為

$$\mathbf{ME} = 0 \quad (2.2-34)$$

並寫下系統狀態和順時流量的反轉換關係

$$\mathbf{E} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{j} \quad (2.2-35)$$

由(2.2-33)(2.2-34)(2.2-35)可得

$$\mathbf{ME} = \mathbf{MA}^{-1}\mathbf{j} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \mathbf{AA}^{-1}\mathbf{j} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \end{bmatrix} = 0 \quad (2.2-36)$$

並可解得

$$j_1 = j_2 = j_3 \equiv j_c \quad (2.2-37)$$

將 j_c 代入(2.2-13)式，則

$$E_0 = \frac{f_1 j_1 + f_2 j_2 + f_3 j_3}{j^+} = \frac{F j_c}{j^+} \Rightarrow j_c = \frac{j^+}{F} E_0 \quad (2.2-38)$$



此結果同於(2.2-30)，又

$$\mathbf{E} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{j} = \mathbf{A}^{-1} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \frac{j^+}{F} E_0 = \begin{bmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \end{bmatrix} \frac{E_0}{F} \quad (2.2-39)$$

此結果同於(2.2-18)(2.2-19)(2.2-21)。至此我們可以得出三階系統點源項系統狀態濃度以及點源項所貢獻之瞬時流量的值，且從(2.2-38)(2.2-39)式中各符號定義可以觀察出兩者取值皆為週期函數，其週期同於外加場週期。

推得系統的瞬時流量後，我們也可以定義平均流量為

$$J^{ave} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\int_0^T j(t) dt}{T} \quad (2.2-40)$$

由於點源項所貢獻的瞬時流量為週期函數，且其週期同外加場週期，則平均流量(2.2-40)式也可簡化為

$$J^{ave} = \frac{\int_0^T j_c(\omega t) dt}{T} \quad (2.2-41)$$

此時 T 為外加場週期， ω 為外加場頻率。顯然和外加場相同週期的函數其週期平均流量是不會隨著外場頻率改變而改變其值，詳細證明可以參見附錄 B。這個結論顯然和實驗上存在頻率讓傳輸效益最佳化的結果顯然不同，這可以解釋為因為實驗上鉀離子的最佳傳輸頻率是 1.0kHz，且最佳外加電場振幅為 20V/cm，這裡外加場的頻率過大而外加電場不夠小，此時系統耗散不夠快，使得系統狀態偏離點源解，便不能用點源的動力特性來解釋系統的行為。我們之後會在第四章用傅立葉級數展開的方法來求系統的平均流量。



2.3 n 階系統點源的動力行爲

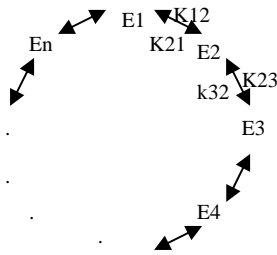


Fig.2.5 n 階模型系統狀態示意圖

E_i 為各系統狀態， K_{ij} 為由 i 往 j 方向之反應速率係數。

上一節討論過三階系統點源項的動力行爲後，接著我們把結果推廣至 n 個狀態之環狀系統，如圖(Fig.2.5)。則此系統之點源項通式可寫為

$$\sum_{j=1}^n M_{ij} E_j = 0 \quad (2.3-1)$$

且 M_{ij} 矩陣可寫為

$$M_{ij} \equiv -\delta_{ij}(k_{i,i+1} + k_{i,i-1}) + \delta_{i+1,j} k_{i+1,i} + \delta_{i-1,j} k_{i-1,i} \quad (2.3-2)$$

其中 δ_{ij} 為 Kronecker delta，且若(2.3-2)式中下標取值為 $n+1$ 時則換為 1，取值為 0 時則換為 n ，下面的計算我們也都沿用這個規定。接著我們寫下瞬時流量和系統狀態轉換式

$$j_i = \sum_{j=1}^n A_{ij} E_j \quad (2.3-3)$$

且 A_{ij} 矩陣可寫為

$$A_{ij} = \delta_{ij} k_{i,i+1} - \delta_{i+1,j} k_{i+1,i} \quad (2.3-4)$$

有了(2.3-3)式後，將其左右兩邊同時乘上 $A_{\alpha i}$ 並且同時對下標 i 求和，且存在

$$\sum_{i=1}^n A_{\alpha i} A_{ij} = \delta_{\alpha j} \text{ 關係，於是便可化為}$$

$$\begin{aligned}
j_i &= \sum_{j=1}^n A_{ij} E_j \\
\Rightarrow \sum_{i=1}^n A_{\alpha i} j_i &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n A_{\alpha i} A_{ij} E_j \\
\Rightarrow \sum_{i=1}^n A_{\alpha i} j_i &= \sum_{j=1}^n \delta_{\alpha j} E_j \\
\Rightarrow E_j &= \sum_{i=1}^n A_{j \alpha} j_{\alpha}
\end{aligned} \tag{2.3-5}$$

此處得出瞬時流量和系統狀態間關係反變換的約定求和寫法。
由 A_{ij} 的通式(2.3-4)式可將 M_{ij} 矩陣的通式(2.3-2)進行如下代換

$$\begin{aligned}
M_{ij} &= \delta_{i-1,j} k_{i-1,i} - \delta_{ij} k_{i,i-1} - (\delta_{ij} k_{i,i+1} - \delta_{i+1,j} k_{i+1,i}) \\
&= A_{i-1,j} - A_{ij} \\
&= \sum_{k=1}^n (\delta_{i-1,k} A_{kj} - \delta_{ik} A_{kj}) \\
&= \sum_{k=1}^n (\delta_{i-1,k} - \delta_{ik}) A_{kj}
\end{aligned} \tag{2.3-6}$$

接著把(2.3-5)(2.3-6)的結果代入系統點源項(2.3-1)中，可得

$$\sum_{j=1}^n M_{ij} E_j = \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{\alpha=1}^n (\delta_{i-1,k} - \delta_{ik}) A_{kj} A_{j \alpha} j_{\alpha} = \sum_{j=1}^n (\delta_{i-1,j} - \delta_{ij}) j_j = 0 \tag{2.3-7}$$

且 $(\delta_{i-1,k} - \delta_{ik})$ 部分的矩陣形式為

$$\delta_{i-1,k} - \delta_{ik} \equiv \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & \cdots & & 0 \\ 0 & 1 & -1 & \cdots & & 0 \\ \vdots & \vdots & 1 & \ddots & & \vdots \\ & & & \ddots & -1 & \\ & 0 & \cdots & 1 & -1 & 0 \\ & & \cdots & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \tag{2.3-8}$$

因此從(2.3-7)亦可得出

$$j_1 = j_2 = j_3 = \dots = j_n \equiv j_c \quad (2.3-9)$$

由(2.3-5)(2.3-9)式，仿照(2.2-38)(2.2-39)式的方法，可得

$$j_c = \frac{j^+}{F} E_0 \quad E_i = \frac{g_i}{F} E_0 \quad (2.3-10)$$

其中 g_i 為矩陣 $\mathbf{A}^{-1} \cdot j^+$ 之第 i 列元素和。

至此我們已經得出 n 階環狀系統的系統點源項所貢獻的狀態濃度以及瞬時流量的通式，其形式就類似於我們在 2.2 節所討論的三階系統的結果。



2.4 系統狀態和系統點源項動力行爲的比較

在這一節我們將利用程式計算 TEC 模型的系統狀態解和 2.2、2.3 節理論所計算出來的點源解作比較，探討在改變外加電場頻率和振幅時，兩者之間狀態濃度 E 以及瞬時流量 j 的差異。Table 2.1 是我們使用 Fig2.2 所定義之 k 值時，所取的對應參數值。且化學速率係數符合

$$k_{ij} \equiv h_{ij} e^{d_{ij}\psi(t)} \quad \psi(t) = A \sin(\omega t) \quad (2.2-3)$$

k_i	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	k_3	k_{-3}	k_4	k_{-4}
h_i (1/s)	40	60	25700	12000	70	200	20	10
d_i (cm/V)	0	0	-2	-3	0	0	4	-2

Table2.1 四階 TEC 模型之化學速率係數數值

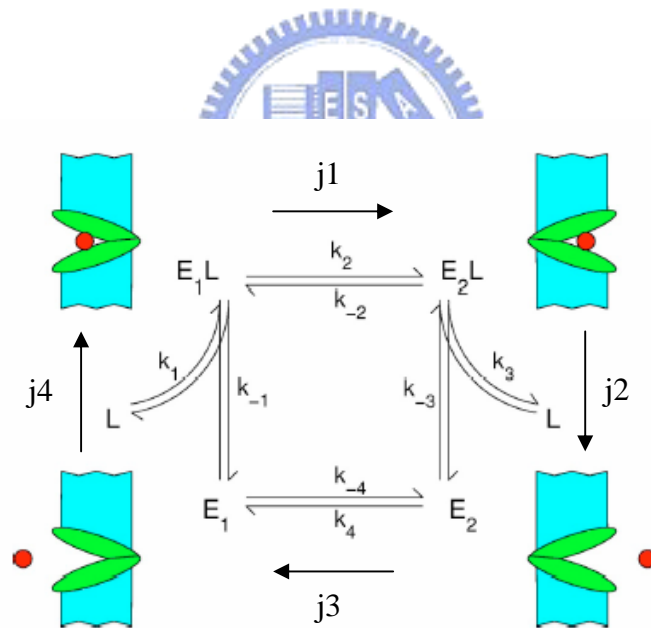


Fig2.2 四階模型示意圖

藍色綠色部分為鈉鉀離子幫浦蛋白質，圓形為受質鉀離子， k 為速率係數， $E1$ 表示蛋白質構型為向細胞膜外接合， $E2$ 則為向內； L 為受質， EL 表示蛋白質已和受質接合。 j 為我們所定義順時流量的方向。

首先我們固定外加場振幅為 1V/cm (此處的電場振幅為了方便起見有改變尺度過，並非實際的電場振幅)並比較外加場頻率為 10Hz 以及 1kHz 下系統狀態解以及以及點源解的差異。Fig2.6 為系統外加頻率為 10Hz 的系統狀態解，Fig2.7 為系統外加頻率為 10Hz 的點源解，由兩圖比較可看出，在外加頻率不大的時候系統狀態解和點源解所得結果很接近，亦即系統耗散的速度很快，系統狀態很快就靠近點源，這符合我們理論的預測。

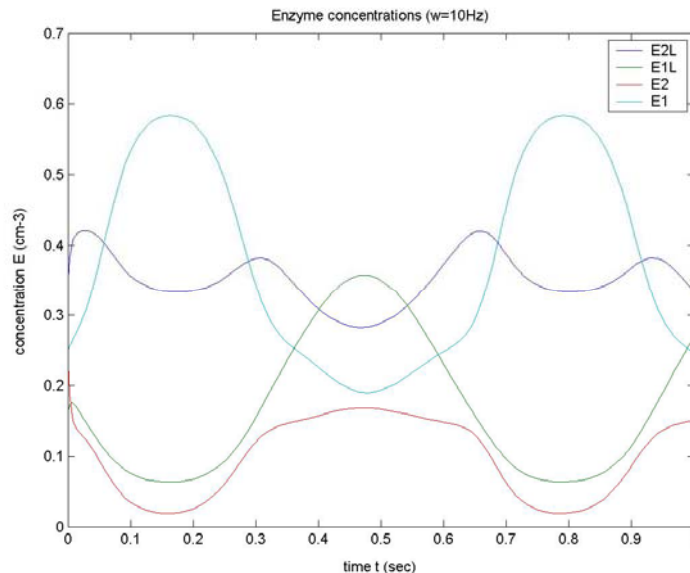


Fig2.6 系統狀態解的酵素濃度震盪

此處外加電場頻率取為 10Hz ，外加電場振幅取為 1V/cm 。

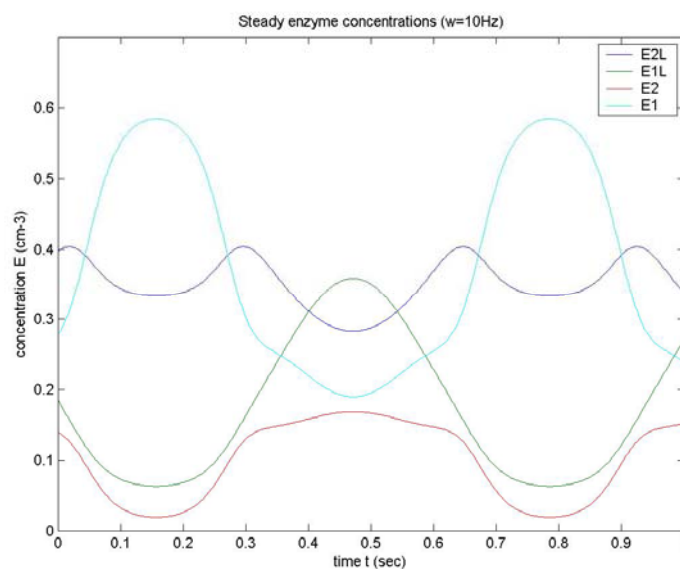


Fig2.7 系統點源解的酵素濃度震盪

此處外加電場頻率取為 10Hz ，外加電場振幅取為 1V/cm 。

接著我們改變外加頻率為 1kHz，Fig2.8 為系統狀態解，Fig2.9 為點源解，由兩圖比較可看出，和低頻率外加場狀況不同，明顯點源解解偏離了系統狀態解。這可以解釋為在外加場頻率過快的時候，狀態解無法追及點源項，此時點源項的動力行為偏離了整個系統狀態。

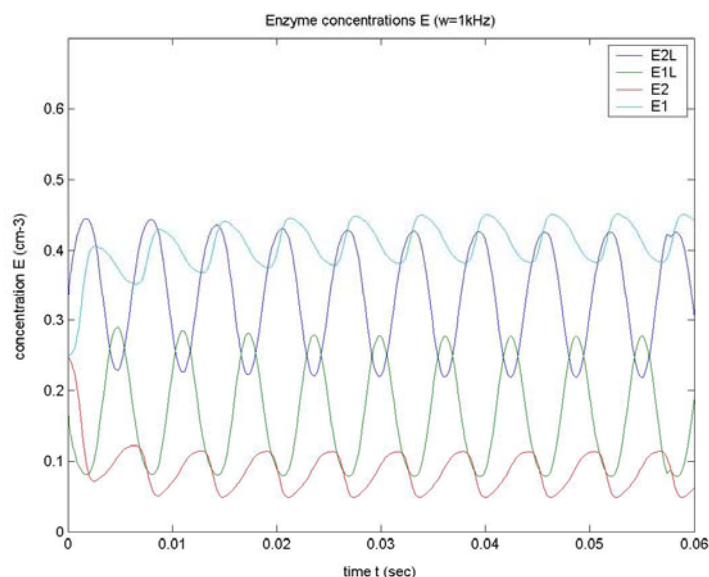


Fig2.8 系統狀態解的酵素濃度震盪

此處外加電場頻率取為 1kHz，外加電場振幅取為 1V/cm。

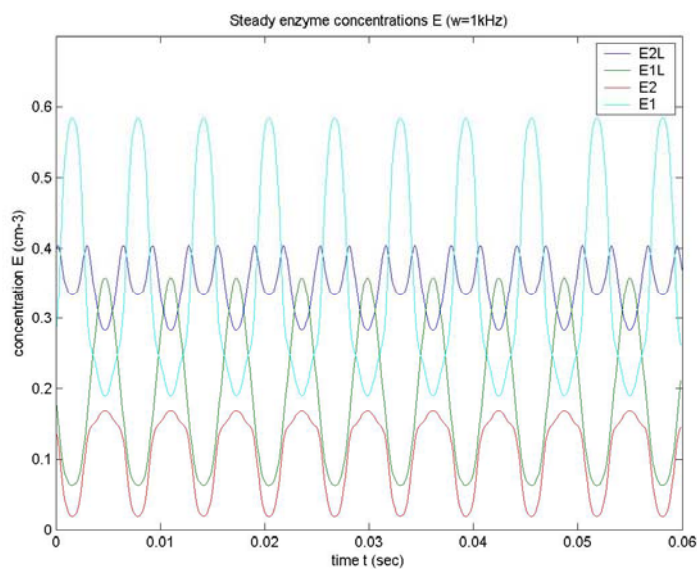


Fig2.9 系統點源解的酵素濃度震盪

此處外加電場頻率取為 1kHz，外加電場振幅取為 1V/cm。

比較過系統狀態和點源之間在不同頻率的外加場下的差異後，接著考慮頻率對於瞬時流量 j 的影響，在外加場頻率為 10Hz 時，Fig2.10 為系統狀態之瞬時流量，Fig.2.11 為點源所貢獻的瞬時流量。同樣的，可以看出在外加場頻率不大時兩者非常接近，點源項所貢獻的瞬時流量幾乎就是系統狀態的瞬時流量。

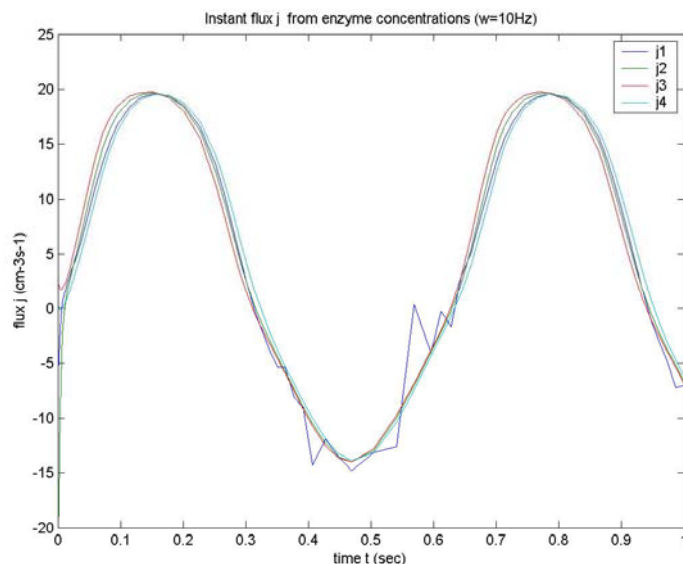


Fig2.10 系統狀態解的瞬時流量震盪

此處外加電場頻率取為 10Hz，外加電場振幅取為 1V/cm。

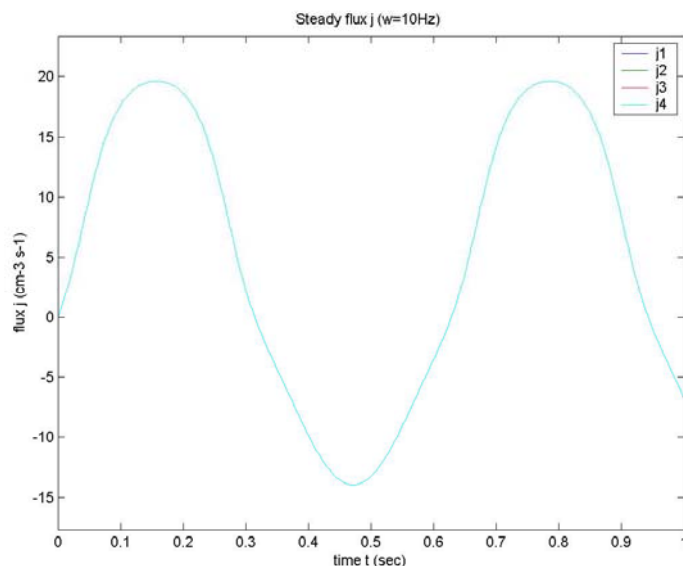


Fig2.11 系統點源解的瞬時流量震盪

此處外加電場頻率取為 10Hz，外加電場振幅取為 1V/cm。

接著考慮外加場為 1kHz 的情形，系統狀態的瞬時流量為 Fig2.12，點源項貢獻的瞬時流量為 Fig2.13，此時可以看出點源項所貢獻的瞬時流量仍為週期性函數，且四個狀態皆為同一個值；而系統狀態的瞬時流量則是各狀態間出現了相位差，且振幅也有不一致的現象。此時無法用點源解的特性來描述系統狀態各態間的瞬時流量變化。

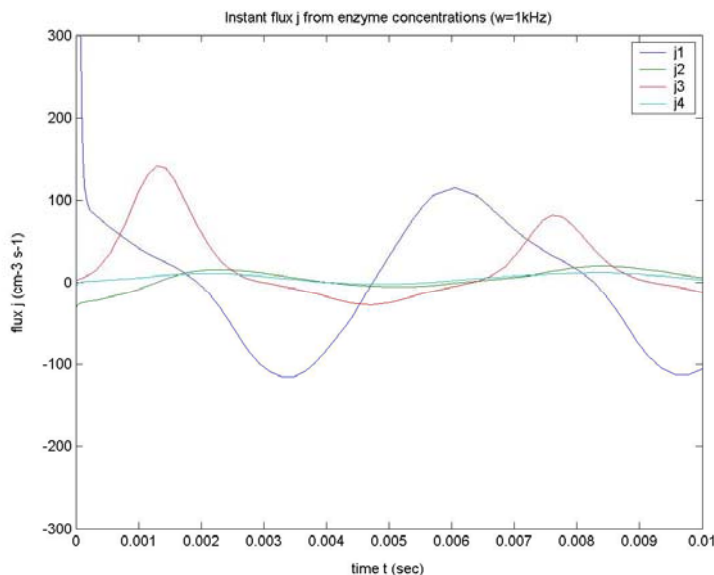


Fig2.12 系統狀態解的瞬時流量震盪

此處外加電場頻率取為 1kHz，外加電場振幅取為 1V/cm。

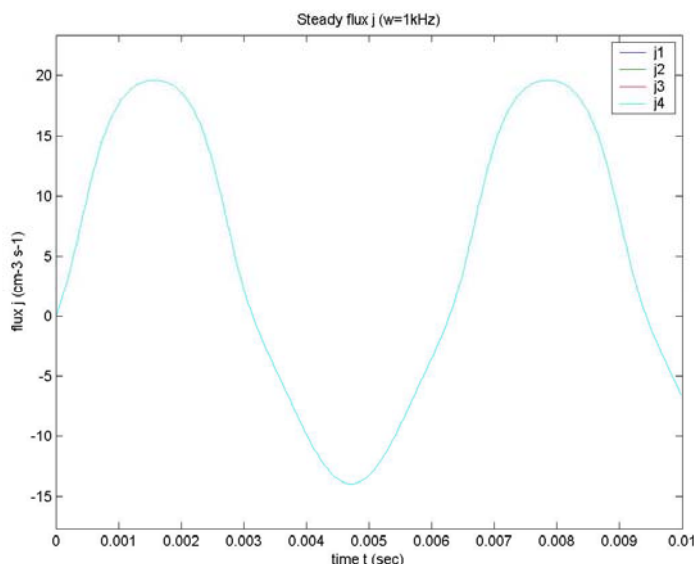


Fig2.13 系統點源解的瞬時流量震盪

此處外加電場頻率取為 1kHz，外加電場振幅取為 1V/cm。

接著我們將外加場頻率固定為 1kHz，並且將電場振幅從 1V/cm 改為 0.01V/cm，分別比較系統狀態解以及點源解之間的差異。Fig2.14 為系統狀態解，Fig2.15 為點源解。可以看出在外加場振幅不大的情況下，在經過一段弛豫時間後，點源解和系統狀態解之間沒有什麼差異，也可以說點源解是系統狀態解的一個很好的近似，這也符合我們先前理論的預測。

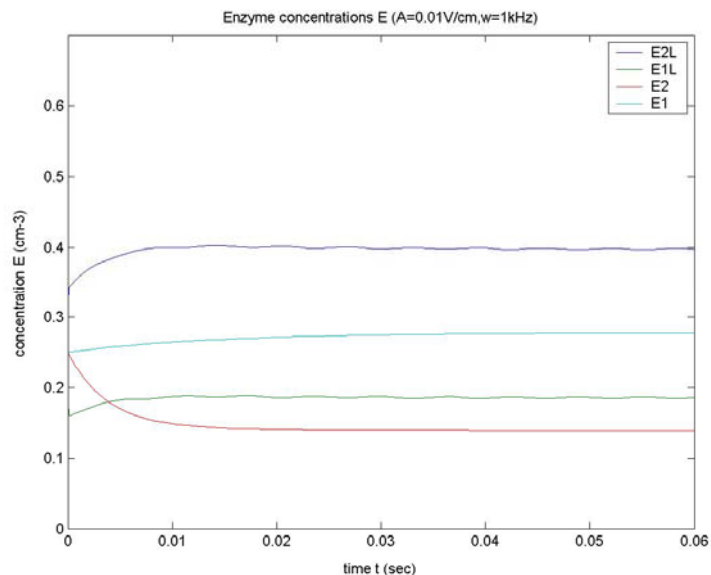


Fig2.14 系統狀態解的酵素濃度震盪

此處外加電場頻率取為 1kHz，外加電場振幅取為 0.01V/cm。

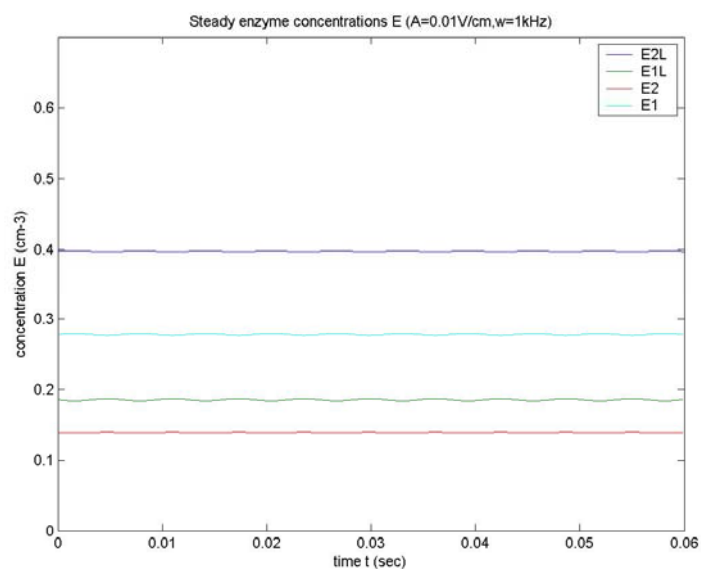


Fig2.15 系統點源解的酵素濃度震盪

此處外加電場頻率取為 1kHz，外加電場振幅取為 0.01V/cm。

也可將 Fig2.14 和 Fig2.15 所得的結果跟 Fig2.8 和 Fig2.9 結果相比較，可以知道雖然系統的外加頻率皆為 1kHz，但是外加振幅很小時則點源解仍會和系統狀態解的結果非常接近；而外加振幅頗大時兩者則存在較大差距。因此也可得出當 $A\omega$ 的值很小時，點源解可近似於系統狀態解。

接著我們比較外加場頻率為 1kHz，振幅為 0.01V/cm 下系統狀態瞬時流量 Fig2.16 和點源項貢獻之瞬時流量 Fig2.17 之間的差異。

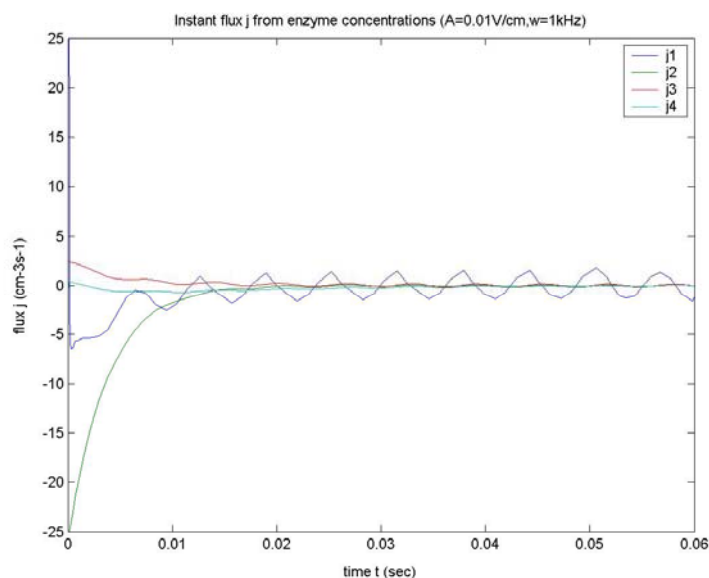


Fig2.16 系統狀態解的瞬時流量震盪

此處外加電場頻率取為 1kHz，外加電場振幅取為 0.01V/cm。

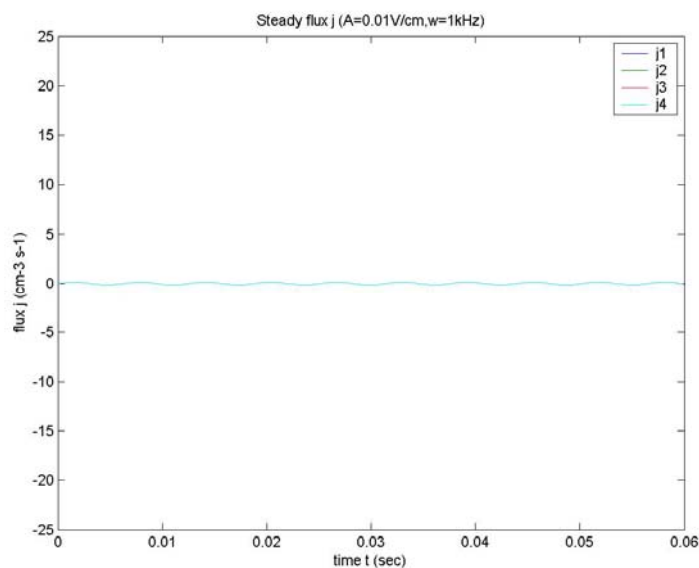


Fig2.17 系統點源解的瞬時流量震盪

此處外加電場頻率取為 1kHz，外加電場振幅取為 0.01V/cm。

將 Fig2.16, Fig2.17 和 Fig2.12, Fig2.13 比較可知一樣在外加頻率為 1kHz 下, 外加振幅夠小時點源項和系統狀態所貢獻的瞬時流量仍然沒有什麼差異; 而外加振幅較大時兩者間的瞬時流量則會出現較大的差距。

接著我們比較系統狀態以及系統點源分別所貢獻的總流量以及平均流量在不同外加電場頻率時的差異, Fig2.18 與 Fig2.19 分別為在外加場為 1kHz 和 10Hz 時系統的總流量, 可以看出總流量為正值, 亦即系統存在淨流動方向, 且其值隨時間幾乎呈線性關係, 而兩圖中為了方便起見我們取橫軸縱軸比相同, 因此根據 (2.2-40) 式, 平均流量的值即為圖中的斜率。比較兩圖後可以發現外加場為 1kHz 的平均流量較 10Hz 的來得大, 這裡也間接印證這個模型可能存在最佳外加頻率使得系統平均流量為最大, 同樣也符合實驗上的預測。但是這一章中運用系統點源逼近系統動力行為的方法並無法看出這個現象, 因為根據我們在 2.2 節以及附錄 B 中的討論, 本系統的點源解所貢獻的瞬時流量為週期函數, 而週期函數的平均流量不會隨著週期改變而改變其值, 因此頻率增加所導致的平均流量增加並非點源項所貢獻。

Fig2.20 與 Fig2.21 分別為在外加場為 1kHz 和 10Hz 時系統點源項貢獻的總流量, 此處可以看出兩者的平均流量幾乎相同, 亦即其值幾乎不隨頻率變化, 這符合我們先前的預測。在本章裡我們應用了點源項逼近系統狀態的方法, 但是沒有辦法瞭解系統平均流量如何隨頻率而變化, 這一點我們將會在第四章, 用傅立葉級數展開的方法計算在小振幅下平均流量和頻率之間的關係。

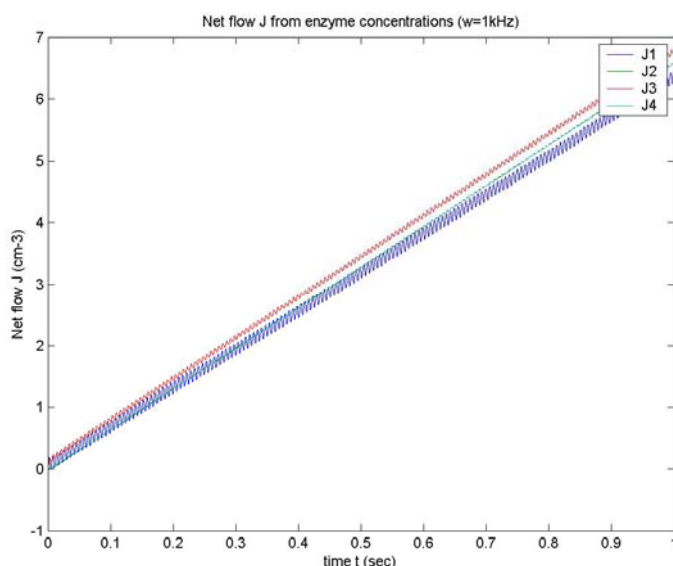


Fig2.18 系統狀態解的總流量震盪變化

此處外加電場頻率取為 1kHz, 外加電場振幅取為 1V/cm。

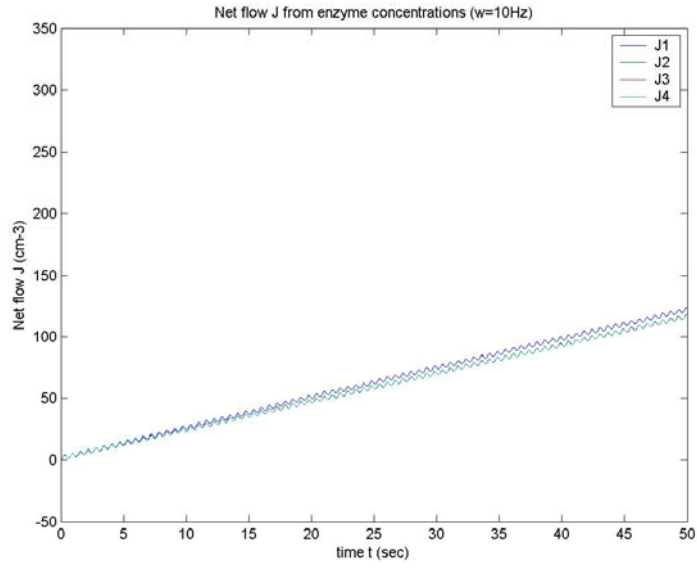


Fig2.19 系統狀態解的總流量變化
 此處外加電場頻率取為 10Hz，外加電場振幅取為 1V/cm。

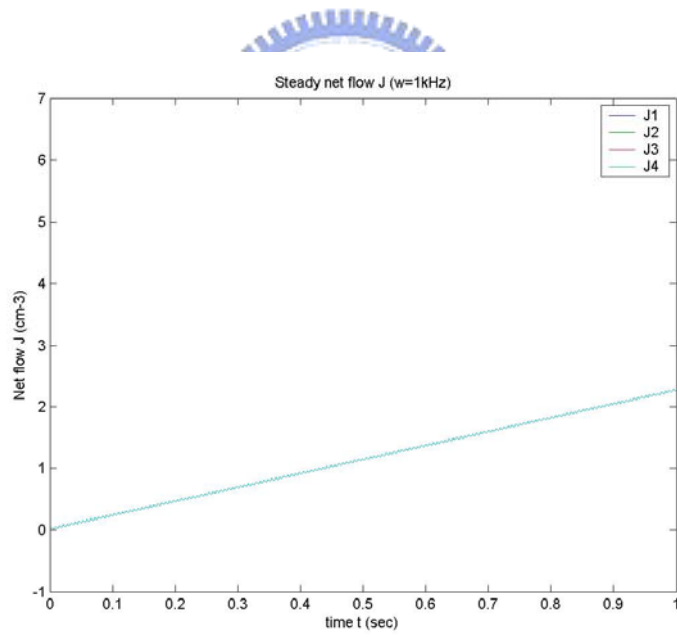


Fig2.20 系統點源解的總流量變化
 此處外加電場頻率取為 1kHz，外加電場振幅取為 1V/cm。

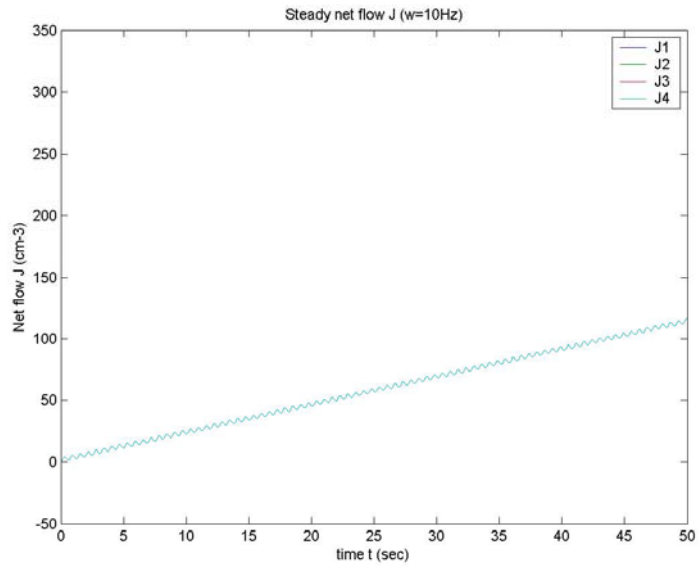


Fig2.21 系統點源解的總流量變化
 此處外加電場頻率取為 10Hz，外加電場振幅取為 1V/cm。



3.1 一個類似的動力系統----速率係數不為指數函數之情形

在前面一章我們考慮過三階系統甚至高階系統點源項的一些動力特性，這一章我們將探討這類的環狀系統能夠導致淨傳輸的成因，並且解析解出一些特殊而簡單情形的系統狀態解來加以比對。我們仍然考慮具有相同形式之三階動力系統：

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(k_{12} + k_{13} + k_{31}) & k_{21} - k_{31} \\ k_{12} - k_{32} & -(k_{21} + k_{23} + k_{32}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} k_{31}E_0 \\ k_{32}E_0 \end{bmatrix} \quad (3.1-1)$$

不過我們將原有的速率係數形式 $k_{ij} = h_{ij}e^{d_{ij}A\sin(\omega t)}$ 改為下式

$$k_{ij} = h_{ij}d_{ij}A\sin(\omega t) \quad (3.1-2)$$

也就是去除指數項以觀察此系統之狀態解是否可以導致類似於在第二章各狀態間產生淨流量之效果。



將(3.1-2)代入(3.1-1)式可得

$$\frac{1}{A\sin(\omega t)} \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(h_{12}d_{12} + h_{13}d_{13} + h_{31}d_{31}) & h_{21}d_{21} - h_{31}d_{31} \\ h_{12}d_{12} - h_{32}d_{32} & -(h_{21}d_{21} + h_{23}d_{23} + h_{32}d_{32}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} h_{31}d_{31}E_0 \\ h_{32}d_{32}E_0 \end{bmatrix} \quad (3.1-3)$$

下面我們可以將狀態濃度分為點源項 E_{s1}, E_{s2} 以及非點源項 E_1^*, E_2^* ：

$$E_1 = E_1^* + \frac{\begin{bmatrix} -h_{31}d_{31}E_0 & h_{21}d_{21} - h_{31}d_{31} \\ -h_{32}d_{32}E_0 & -(h_{21}d_{21} + h_{23}d_{23} + h_{32}d_{32}) \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} -(h_{12}d_{12} + h_{13}d_{13} + h_{31}d_{31}) & h_{21}d_{21} - h_{31}d_{31} \\ h_{12}d_{12} - h_{32}d_{32} & -(h_{21}d_{21} + h_{23}d_{23} + h_{32}d_{32}) \end{bmatrix}} \equiv E_1^* + E_{s1}$$

$$E_2 = E_2^* + \frac{\begin{bmatrix} -(h_{12}d_{12} + h_{13}d_{13} + h_{31}d_{31}) & -h_{31}d_{31}E_0 \\ h_{12}d_{12} - h_{32}d_{32} & -h_{32}d_{32}E_0 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} -(h_{12}d_{12} + h_{13}d_{13} + h_{31}d_{31}) & h_{21}d_{21} - h_{31}d_{31} \\ h_{12}d_{12} - h_{32}d_{32} & -(h_{21}d_{21} + h_{23}d_{23} + h_{32}d_{32}) \end{bmatrix}} \equiv E_2^* + E_{s2} \quad (3.1-4)$$

且 E_{s1} , E_{s2} 爲(3.1-3)點源解，亦即滿足

$$\begin{bmatrix} -(h_{12}d_{12} + h_{13}d_{13} + h_{31}d_{31}) & h_{21}d_{21} - h_{31}d_{31} \\ h_{12}d_{12} - h_{32}d_{32} & -(h_{21}d_{21} + h_{23}d_{23} + h_{32}d_{32}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{s1} \\ E_{s2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -h_{31}d_{31}E_0 \\ -h_{32}d_{32}E_0 \end{bmatrix} \quad (3.1-5)$$

而點源系統(2.2-15)加以變號後可寫爲

$$\begin{bmatrix} -(k_{12} + k_{13} + k_{31}) & k_{21} - k_{31} \\ k_{12} - k_{32} & -(k_{21} + k_{23} + k_{32}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{s1} \\ E_{s2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k_{31}E_0 \\ -k_{32}E_0 \end{bmatrix} \quad (3.1-6)$$

比較(3.1-5)和(3.1-6)式可看出兩者之間的差異爲 $h_{ij}d_{ij}$ 和 k_{ij} 符號交換，在一般情形下，可將(3.1-6)式之點源解(2.2-18)(2.2-19)(2.2-21)中之 k_{ij} 係數換爲 $h_{ij}d_{ij}$ 即可得(3.1-5)式新動力系統之點源解，此點源解顯然爲定值。

接著將(3.1-4)式代入(3.1-3)則

$$\frac{1}{A \sin(\omega t)} \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} E_1^* \\ E_2^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(h_{12}d_{12} + h_{13}d_{13} + h_{31}d_{31}) & h_{21}d_{21} - h_{31}d_{31} \\ h_{12}d_{12} - h_{32}d_{32} & -(h_{21}d_{21} + h_{23}d_{23} + h_{32}d_{32}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1^* \\ E_2^* \end{bmatrix} \quad (3.1-7)$$

並定義

$$\begin{bmatrix} -(h_{12}d_{12} + h_{13}d_{13} + h_{31}d_{31}) & h_{21}d_{21} - h_{31}d_{31} \\ h_{12}d_{12} - h_{32}d_{32} & -(h_{21}d_{21} + h_{23}d_{23} + h_{32}d_{32}) \end{bmatrix} \equiv \mathbf{H}_d \quad (3.1-8)$$

將 \mathbf{H}_d 矩陣對角化

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} E_1^* \\ E_2^* \end{bmatrix} = S_d \begin{bmatrix} \lambda_{1d} & 0 \\ 0 & \lambda_{2d} \end{bmatrix} S_d^{-1} \begin{bmatrix} E_1^* \\ E_2^* \end{bmatrix} A \sin(\omega t) \quad (3.1-9)$$

其中 λ_{id} 為矩陣 \mathbf{H}_d 之特徵值且 \mathbf{S}_d 為特徵向量矩陣。

利用線性變換引入行向量 \mathbf{Y}_d 使得

$$\mathbf{Y}_d \equiv \mathbf{S}_d^{-1} \mathbf{E}^*, \quad \mathbf{E}^* \equiv \mathbf{S}_d \mathbf{Y}_d \quad (3.1-10)$$

$$\text{且 } \mathbf{E}^* \equiv \begin{bmatrix} E_1^* \\ E_2^* \end{bmatrix}。$$

則由(3.1-10)，(3.1-9)式可化為

$$\frac{dY_{id}}{dt} = A \sin(\omega t) \lambda_{id} Y_{id} \quad i=1,2 \quad (3.1-11)$$

在初始時間取為 0 條件下，(3.1-11)之解可以寫為

$$Y_{id}(t) = Y_{id}(0) e^{\lambda_{id} A \int_0^t \sin(\omega s) ds} = Y_{id}(0) e^{\frac{\lambda_{id} A}{\omega} (1 - \cos(\omega t))} \quad (3.1-12)$$

$$\text{且定義 } \varphi_{id}(t) = e^{\frac{\lambda_{id} A}{\omega} (1 - \cos(\omega t))} \quad (3.1-13)$$

由(3.1-4)(3.1-10)(3.1-12)(3.1-13)可將狀態濃度寫為下列形式

$$\begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_1^* \\ E_2^* \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} E_{s1} \\ E_{s2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} E_{s1} \\ E_{s2} \end{bmatrix} \quad (3.1-14)$$

其中 $\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix}$ 為常數矩陣，由初始條件和特徵向量矩陣 \mathbf{S}_d 決定之。

由(3.1-13)(3.1-14)可知系統狀態濃度呈現週期震盪。

接著考慮各狀態間之瞬時流量 \mathbf{j} ，由(2.2-2)(2.2-4)(3.1-2)(3.1-14)知

$$\begin{bmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{12} & -k_{21} & 0 \\ 0 & k_{23} & -k_{32} \\ -k_{13} & 0 & k_{31} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{12} & -k_{21} \\ k_{32} & k_{23} + k_{32} \\ -(k_{13} + k_{31}) & -k_{31} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ -k_{32} E_0 \\ k_{31} E_0 \end{bmatrix}$$

$$= \left(\begin{bmatrix} h_{12}d_{12} & -h_{21}d_{21} \\ h_{32}d_{32} & h_{23}d_{23} + h_{32}d_{32} \\ -(h_{13}d_{13} + h_{31}d_{31}) & -h_{31}d_{31} \end{bmatrix} \left(\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_{1d} \\ \varphi_{2d} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} E_{s1} \\ E_{s2} \end{bmatrix} \right) + \begin{bmatrix} 0 \\ -h_{32}d_{32}E_0 \\ h_{31}d_{31}E_0 \end{bmatrix} \right) A \sin(\omega t) \quad (3.1-15)$$

(3.1-15)式點源部份所貢獻之瞬時流量為

$$\left(\begin{bmatrix} h_{12}d_{12} & -h_{21}d_{21} \\ h_{32}d_{32} & h_{23}d_{23} + h_{32}d_{32} \\ -(h_{13}d_{13} + h_{31}d_{31}) & -h_{31}d_{31} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{s1} \\ E_{s2} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ -h_{32}d_{32}E_0 \\ h_{31}d_{31}E_0 \end{bmatrix} \right) A \sin(\omega t) \quad (3.1-16)$$

上式可仿照(2.2-26)所討論之方法計算，並利用符號變換來得出其值。由於點源解為定值，因此流量值的變化主要由 $A \sin(\omega t)$ 來決定。

而(3.1-15)式非點源項的貢獻可寫為

$$\begin{bmatrix} h_{12}d_{12} & -h_{21}d_{21} \\ h_{32}d_{32} & h_{23}d_{23} + h_{32}d_{32} \\ -(h_{13}d_{13} + h_{31}d_{31}) & -h_{31}d_{31} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_{1d} \\ \varphi_{2d} \end{bmatrix} A \sin(\omega t) \quad (3.1-17)$$

其值由 $\begin{bmatrix} \varphi_{1d} \\ \varphi_{2d} \end{bmatrix} A \sin(\omega t)$ 和初始條件所決定之矩陣 $\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix}$ 得出。

此時重寫 2.2 節所定義之平均流量

$$J_i^{ave} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\int_0^T j_i(t) dt}{T} \quad (3.1-18)$$

且總流量可定義為

$$J_i^{tot} \equiv \int_0^t j_i(s) ds \quad (3.1-19)$$

利用(3.1-16)(3.1-17)所討論的點源項以及非點源項所貢獻的瞬時流量， J_i^{tot} 主要由下面兩式之線性疊加決定其值

$$\int_0^t A \sin(\omega s) ds \quad (3.1-20)$$

和

$$\int_0^t e^{\frac{\lambda_{id} A}{\omega}(1-\cos(\omega s))} A \sin(\omega s) ds \quad (3.1-21)$$

亦即

$$J_i^{tot} = \sum_{j=1}^2 \int_0^t a_{ij} e^{\frac{\lambda_{id} A}{\omega}(1-\cos(\omega s))} A \sin(\omega s) ds + \int_0^t b_i A \sin(\omega s) ds \quad (3.1-22)$$

其中 a_{ij} ， b_i 為常數。

接著分別計算(3.1-20)(3.1-21)式，(3.1-20)可化爲

$$\int_0^t A \sin(\omega s) ds = \frac{A}{\omega} (1 - \cos(\omega t)) \leq \frac{2A}{\omega} \quad (3.1-23)$$

而(3.1-21)可化爲

$$\begin{aligned} \int_0^t e^{\frac{\lambda_{id} A}{\omega}(1-\cos(\omega s))} A \sin(\omega s) ds &= \frac{e^{\frac{\lambda_{id} A}{\omega}}}{\lambda_{id}} \int_0^t e^{-\frac{\lambda_{id} A}{\omega} \cos(\omega s)} d\left(-\frac{\lambda_{id} A}{\omega} \cos(\omega s)\right) \\ &= \frac{e^{\frac{\lambda_{id} A}{\omega}}}{\lambda_{id}} e^{-\frac{\lambda_{id} A}{\omega} \cos(\omega s)} \Big|_0^t = \frac{1}{\lambda_{id}} \left(e^{\frac{\lambda_{id} A}{\omega}(1-\cos(\omega t))} - 1 \right) \leq \frac{1}{|\lambda_{id}|} \left(e^{\left| \frac{2\lambda_{id} A}{\omega} \right|} + 1 \right) \end{aligned} \quad (3.1-24)$$

根據(3.1-23)(3.1-24)式可將(3.1-22)式化爲

$$J_i^{tot} = \sum_{j=1}^2 \frac{a_{ij}}{\lambda_{id}} \left(e^{\frac{\lambda_{id} A}{\omega}(1-\cos(\omega t))} - 1 \right) + \frac{b_i A}{\omega} (1 - \cos(\omega t)) \leq \sum_{j=1}^2 \left| \frac{a_{ij}}{\lambda_{id}} \right| \left(e^{\left| \frac{2\lambda_{id} A}{\omega} \right|} + 1 \right) + \left| \frac{2b_i A}{\omega} \right| = Const. \quad (3.1-25)$$

由(3.1-25)可得總流量小於一個定值，再將結果代入(3.1-18)式中可以得出平均流量 J_i^{ave} 為 0，即無法持續性的流動。從這裡也可以知道如果將化學速率係數中的指數項去除，則這個動力系統將無法提供淨方向平均流量，因此指數項對提供淨方向流動有著不可或缺的效果。

接著我們一樣可以用程式模擬的結果來對照我們所計算的結果，我們所取的參數值為 Table3.1 而符號如同 Fig2.2，並且我們將對應的速率係數換為(3.1-2)式，而外加電場頻率取為 1kHz，電場振幅取為 1V/cm。

k_i	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	k_3	k_{-3}	k_4	k_{-4}
h_i (1/s)	40	60	25.7	12	7	20	20	10
d_i (cm/V)	0	0	-2	-3	0	0	4	-2

Table3.1 不含指數項之化學速率係數數值

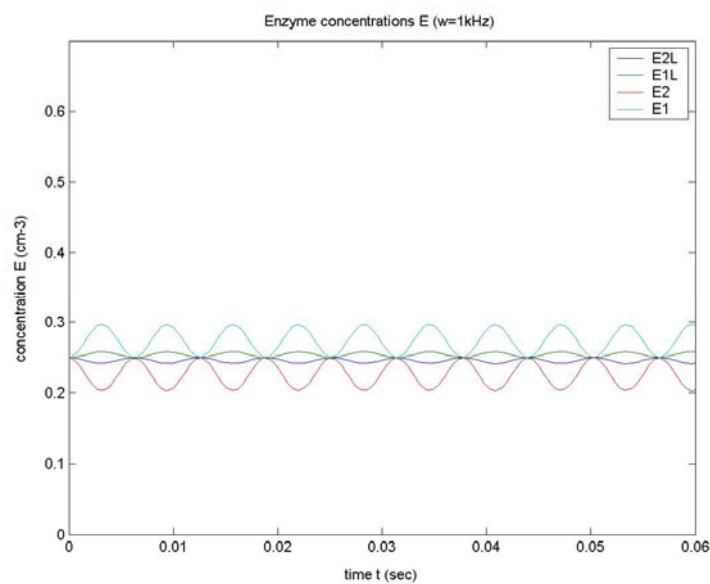


Fig3.1 不含指數項系統狀態解的酵素濃度變化
此處外加電場頻率取為 1kHz，外加電場振幅取為 1V/cm。

從 Fig3.1 可看出系統狀態解完全呈現週期震盪而沒有像 2.4 節 Fig2.8 的系統狀態具有趨向系統點源的馳豫時間，也沒有各態之間相位分離的現象。符合我們 (3.1-13) (3.1-14) 後的討論。接著我們可以看一下這個系統的總流量變化，如圖 Fig3.2 所示。

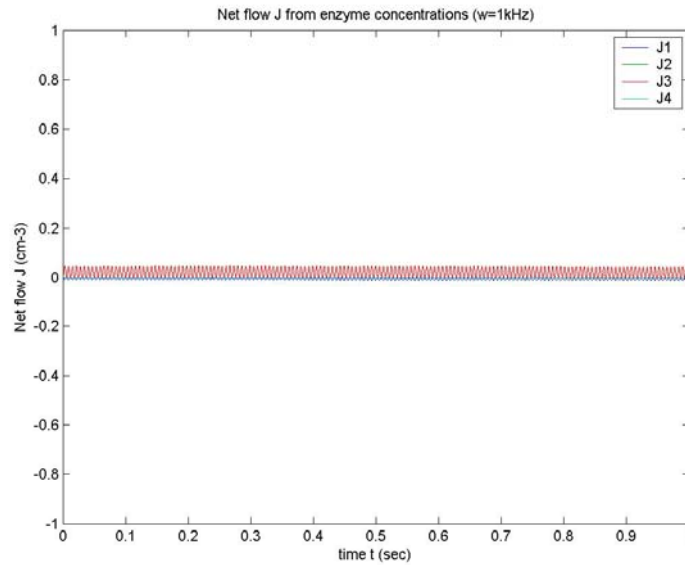


Fig3.2 不含指數項系統狀態解的總流量變化
此處外加電場頻率取為 1kHz，外加電場振幅取為 1V/cm。

從 Fig3.2 可看出這個系統總流量呈現週期震盪，反應並沒有往某個方向進行的趨勢，其平均流量即為圖中之斜率，可看出為 0，符合我們我們(3.1-25)式後的討論。所以根據本節的討論以及電腦模擬的結果，要使系統產生淨平均流量，化學速率係數中的指數項是不可或缺的。

3.2 化學速率係數中 d 都相同的情形

在前面一節我們考慮了如果化學速率係數不含指數項的情形，其結果是沒有指數項時則系統無法產生淨平均流量，而這一節我們將討論原來含指數項的動力系統，但把化學速率係數中受電場影響的權重取為等值，亦即系統具有對稱性，並且用計算和模擬的方法來探討這個系統的狀態濃度以及平均流量。

我們重新考慮一個三階系統：

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(k_{12} + k_{13} + k_{31}) & k_{21} - k_{31} \\ k_{12} - k_{32} & -(k_{21} + k_{23} + k_{32}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} k_{31}E_0 \\ k_{32}E_0 \end{bmatrix} \quad (3.2-1)$$

其中

$$k_{ij} = h_{ij} e^{d_{ij} A \sin(\omega t)} \quad (3.2-2)$$

速率係數受電場影響的權重相同，亦即考慮 $d_{ij} = \text{Const.} \equiv d$ 的特殊情形

$$k_{ij} = h_{ij} e^{d A \sin(\omega t)} \quad (3.2-3)$$

從物理上的角度來說，此時系統中所有化學速率係數受外加電場的影響皆相同，亦即此時系統中受電場影響是對稱的。接著我們開始解系統狀態方程，利用(3.2-3)式可將(3.2-1)式化為

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -(h_{12} + h_{13} + h_{31}) & h_{21} - h_{31} \\ h_{12} - h_{32} & -(h_{21} + h_{23} + h_{32}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} e^{d A \sin(\omega t)} + \begin{bmatrix} h_{31}E_0 \\ h_{32}E_0 \end{bmatrix} e^{d A \sin(\omega t)} \\ \Rightarrow \frac{1}{e^{d A \sin(\omega t)}} \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -(h_{12} + h_{13} + h_{31}) & h_{21} - h_{31} \\ h_{12} - h_{32} & -(h_{21} + h_{23} + h_{32}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} h_{31}E_0 \\ h_{32}E_0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3.2-4)$$

下面我們可以將狀態濃度分為點源項 E_{s1}, E_{s2} 以及非點源項 E_1^*, E_2^* :

$$E_1 = E_1^* + \begin{vmatrix} h_{31}E_0 & h_{31} - h_{21} \\ h_{32}E_0 & h_{21} + h_{23} + h_{32} \\ h_{12} + h_{13} + h_{31} & h_{31} - h_{21} \\ h_{32} - h_{12} & h_{21} + h_{23} + h_{32} \end{vmatrix} \equiv E_1^* + E_{s1}$$

$$E_2 = E_2^* + \begin{vmatrix} h_{12} + h_{13} + h_{31} & h_{31}E_0 \\ h_{12} - h_{32} & h_{32}E_0 \\ h_{12} + h_{13} + h_{31} & h_{31} - h_{21} \\ h_{32} - h_{12} & h_{21} + h_{23} + h_{32} \end{vmatrix} \equiv E_2^* + E_{s2} \quad (3.2-5)$$

且 E_{s1}, E_{s2} 為(3.2-4)點源解，亦即滿足

$$\begin{bmatrix} h_{12} + h_{13} + h_{31} & h_{31} - h_{21} \\ h_{32} - h_{12} & h_{21} + h_{23} + h_{32} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{s1} \\ E_{s2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_{31}E_0 \\ h_{32}E_0 \end{bmatrix} \quad (3.2-6)$$

利用 2.2 節所得知結果，亦可將 E_{s1}, E_{s2}, E_{s3} 分別寫為 $\frac{g_1(t=0)}{F(t=0)} E_0$, $\frac{g_2(t=0)}{F(t=0)} E_0$, $\frac{g_3(t=0)}{F(t=0)} E_0$ 。接著將(3.2-5)式代入(3.2-4)則

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} E_1^* \\ E_2^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(h_{12} + h_{13} + h_{31}) & h_{21} - h_{31} \\ h_{12} - h_{32} & -(h_{21} + h_{23} + h_{32}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1^* \\ E_2^* \end{bmatrix} e^{dA \sin(\omega t)} \quad (3.2-7)$$

並定義

$$\begin{bmatrix} -(h_{12} + h_{13} + h_{31}) & h_{21} - h_{31} \\ h_{12} - h_{32} & -(h_{21} + h_{23} + h_{32}) \end{bmatrix} \equiv \mathbf{H} \quad (3.2-8)$$

將 \mathbf{H} 矩陣對角化

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} E_1^* \\ E_2^* \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix} S^{-1} \begin{bmatrix} E_1^* \\ E_2^* \end{bmatrix} e^{dA \sin(\omega t)} \quad (3.2-9)$$

其中 λ_i 為矩陣 \mathbf{H} 之特徵值且 \mathbf{S} 為特徵向量矩陣。
利用線性變換引入行向量 \mathbf{Y} 使得

$$\mathbf{Y} \equiv \mathbf{S}^{-1}\mathbf{E}^* \quad , \quad \mathbf{E}^* \equiv \mathbf{S}\mathbf{Y} \quad (3.2-10)$$

$$\text{且 } \mathbf{E}^* \equiv \begin{bmatrix} E_1^* \\ E_2^* \end{bmatrix}$$

則由(3.2-10)，(3.2-9)式可化為

$$\frac{dY_i}{dt} = e^{dA\sin(\omega t)} \lambda_i Y_i \quad i = 1, 2 \quad (3.2-11)$$

在初始時間取為 0 條件下，(3.2-11)之解可以寫為

$$Y_i(t) = Y_i(0) e^{\lambda_i \int_0^t e^{dA\sin(\omega s)} ds} \quad (3.2-12)$$

且定義

$$\varphi_i(t) = e^{\lambda_i \int_0^t e^{dA\sin(\omega s)} ds} \quad (3.2-13)$$



由(3.2-5)(3.2-10)(3.2-12)(3.2-13)可將狀態濃度寫為下列形式

$$\begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_1^* \\ E_2^* \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} E_{s1} \\ E_{s2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} E_{s1} \\ E_{s2} \end{bmatrix} \quad (3.2-14)$$

其中 $\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix}$ 為常數矩陣，由初始條件和特徵向量矩陣 \mathbf{S} 決定之。

觀察(3.2-13)式，由於 $\int_0^t e^{dA\sin(\omega s)} ds$ 恆為正值，且其值隨著時間 t 增加而發散，可知 λ_i 的值將會決定(3.1-14)式系統之動力行為，此時討論矩陣 \mathbf{H} 之特徵值，由於我們所考慮的系統之 h_{ij} 皆為正值，則由矩陣理論知

$$\text{tr}(\mathbf{H}_{2 \times 2}) = \sum_{i=1}^2 \lambda_i \quad (3.2-15)$$

$$\det(\mathbf{H}_{2 \times 2}) = \prod_{i=1}^2 \lambda_i \quad (3.2-16)$$

則矩陣 \mathbf{H} 特徵值之關係可由(3.2-15)(3.2-16)式得出

$$\text{tr}(\mathbf{H}) = -h_{12} - h_{23} - h_{31} - h_{21} - h_{32} - h_{13} = \lambda_1 + \lambda_2 < 0 \quad (3.2-17)$$

$$\det(\mathbf{H}) = h_{12}h_{23} + h_{12}h_{32} + h_{13}h_{21} + h_{13}h_{23} + h_{13}h_{32} + h_{31}h_{23} + h_{31}h_{32} + h_{32}h_{21} + h_{12}h_{31} = \lambda_1\lambda_2 > 0 \quad (3.2-18)$$

由於二次特徵方程式之解必為兩實根或是互為共軛虛根，則(3.2-17)(3.2-18)式可知若為兩實根，則 λ_1, λ_2 皆為負根；若互為共軛虛根則分別令兩根為 $a + bi$ ， $a - bi$ 並帶入(3.2-17)式可得 $a < 0$ ，亦即兩根實部小於 0。由此可知無論如何兩根之實部必皆小於 0，此結果使得(3.2-13)式在時間無限長趨於平衡態時 $\varphi_i(t)$ 趨近於 0，也使得(3.2-14)系統狀態濃度 E_1, E_2 趨於 E_{s1}, E_{s2} 點源項而不會發散。而本系統點源項為定值，因此系統狀態濃度亦將趨於定值。

接著考慮各狀態間之瞬時流量 \mathbf{j} ，由(2.2-2)(2.2-4)(3.2-3)(3.2-14)可得

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} k_{12} & -k_{21} & 0 \\ 0 & k_{23} & -k_{32} \\ -k_{13} & 0 & k_{31} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{12} & -k_{21} \\ k_{32} & k_{23} + k_{32} \\ -(k_{13} + k_{31}) & -k_{31} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ -k_{32}E_0 \\ k_{31}E_0 \end{bmatrix} \\ &= \left(\begin{bmatrix} h_{12} & -h_{21} \\ h_{32} & h_{23} + h_{32} \\ -(h_{13} + h_{31}) & -h_{31} \end{bmatrix} \left(\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} E_{s1} \\ E_{s2} \end{bmatrix} \right) + \begin{bmatrix} 0 \\ -h_{32}E_0 \\ h_{31}E_0 \end{bmatrix} \right) e^{dA \sin(\omega t)} \end{aligned} \quad (3.2-19)$$

其中(3.2-19)式點源部份可用(2.2-26)所討論之方法得出

$$\left(\begin{bmatrix} h_{12} & -h_{21} \\ h_{32} & h_{23} + h_{32} \\ -(h_{13} + h_{31}) & -h_{31} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{s1} \\ E_{s2} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ -h_{32}E_0 \\ h_{31}E_0 \end{bmatrix} \right) e^{dA \sin(\omega t)} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \frac{j^+(t=0)E_0}{F(t=0)} e^{dA \sin(\omega t)} \quad (3.2-20)$$

其中 j^+ , F 定義如同 2.2 節，又因我們所考慮的化學系統必須符合

$j^+(t=0) = h_{12}h_{23}h_{31} - h_{21}h_{32}h_{13} = 0$ (detailed balance)，因此(3.2-20)式等於 0，亦即點源項對於瞬時流量沒有貢獻。則剩下非點源項的貢獻可寫為

$$\begin{bmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_{12} & -h_{21} \\ h_{32} & h_{23} + h_{32} \\ -(h_{13} + h_{31}) & -h_{31} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{bmatrix} e^{dA \sin(\omega t)} \quad (3.2-21)$$

其值由 $\begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{bmatrix} e^{dA \sin(\omega t)}$ 和初始條件所決定之矩陣 $\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix}$ 得出。

此時重寫 2.2 節所定義之平均流量

$$J_i^{ave} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\int_0^T j_i(t) dt}{T} \quad (3.2-22)$$

且總流量可定義為

$$J_i^{tot} \equiv \int_0^t j_i(s) ds \quad (3.2-23)$$



利用(3.2-21)， J_i^{tot} 主要由下式之線性疊加決定其值

$$\int_0^t \varphi_i e^{dA \sin(\omega s)} ds \quad (3.2-24)$$

亦即

$$J_i^{tot} = \sum_{j=1}^2 a_{ij} \int_0^t \varphi_j e^{dA \sin(\omega s)} ds \quad (3.2-25)$$

其中 a_{ij} 為常數。

並定義

$$x(t) = \int_0^t e^{dA \sin(\omega s)} ds \quad (3.2-26)$$

由(3.2-13)(3.2-26)可將(3.2-24)化爲

$$\int_0^t e^{dA \sin(\omega s)} e^{\lambda_i \int_0^s e^{dA \sin(\omega s')} ds'} ds = \frac{1}{\lambda_i} \int_{\lambda_i x(0)}^{\lambda_i x(t)} e^{\lambda_i x} d\lambda_i x = \frac{1}{\lambda_i} e^{\lambda_i x(s)} \Big|_{s=0}^{s=t} = \frac{1}{\lambda_i} (e^{\lambda_i \int_0^t e^{dA \sin(\omega s)} ds} - 1) \quad (3.2-27)$$

但是如同前面的結論，我們考慮的系統特徵值 λ_i 的實部皆爲負值

因此 $t \rightarrow \infty$ 時(3.2-27)式變爲

$$\frac{1}{\lambda_i} (e^{\lambda_i \int_0^t e^{dA \sin(\omega s)} ds} - 1) \rightarrow -\frac{1}{\lambda_i} \quad (3.2-28)$$

從而(3.2-25)式變爲

$$\lim_{t \rightarrow \infty} J_i^{tot} = -\sum_{j=1}^2 \frac{a_{ij}}{\lambda_j} \quad (3.2-29)$$



再將此式代入平均流量(3.2-22)式中得出 J_i^{ave} 爲 0，即無法持續性的流動。從這裡可以知道如果化學速率係數受外加電場影響的權重都相同時，亦即保持系統的對稱性時，則這個系統無法提供淨方向平均流量，因此也可以說系統能夠存在淨平均流量是因爲對稱性被破壞所導致。

接著我們一樣可以用程式模擬的結果來對照我們所計算的結果，我們所取的參數值爲 Table3.2，和 Table2.1 所不同的地方在於我們將 d 值全部取爲 1 而符號如同 Fig2.2 所示，並且我們將對應的速率係數換爲(3.1-2)式，而外加電場頻率取爲 1kHz，電場振幅取爲 1V/cm。

k_i	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	k_3	k_{-3}	k_4	k_{-4}
h_i (1/s)	40	60	25700	12000	70	200	20	10
d_i (cm/V)	1	1	1	1	1	1	1	1

Table3.2 受電場影響相同之化學速率係數數值

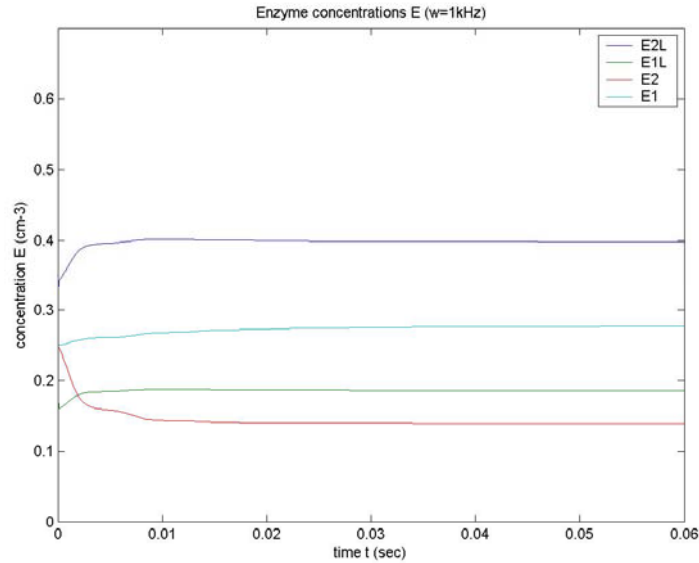


Fig3.3 受電場影響相同系統狀態解的酵素濃度變化
此處外加電場頻率取為 1kHz，外加電場振幅取為 1V/cm。

從 Fig3.3 可看出系統不像 2.4 節 Fig2.8 的系統狀態具有類似週期震盪的形式，而是直接逼近於系統不動點源，這一點符合我們(3.2-13)(3.2-14)式後的討論，接著我們可以看一個系統的總流量變化，如圖 Fig3.4 所示。

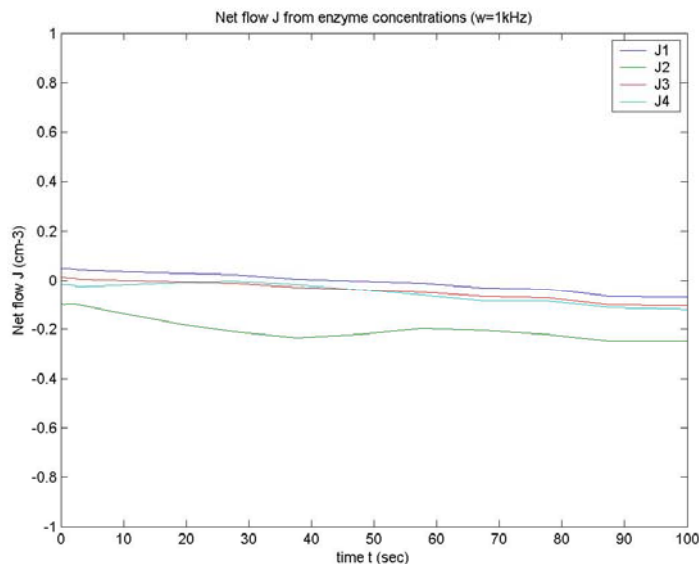


Fig3.4 受電場影響相同系統狀態解的總流量變化
此處外加電場頻率取為 1kHz，外加電場振幅取為 1V/cm。

從 Fig3.4 可看出總流量幾乎沒有變化，而且也沒有週期性的震盪，並且由途中斜率可以看出系統幾乎沒有淨平均流量，符合我們(3.2-29)式後的討論。所以根據

本節的討論以及電腦模擬的結果，要使系統產生淨平均流量的條件是必須破壞化學系統的對稱性，亦即各方向速率係數受到電場影響的權重必須不完全相同。本章目前主要探討了指數項和系統的非對稱性對系統傳輸的影響，我們將在第四章利用傅立葉級數展開的方式，探討在受電場影響權重不同而外加電場為較小振幅時，系統狀態以及平均流量的變化情形。



4.1 傅立葉級數展開(Fourier series expansion)

在第二章我們知道在 E_0 , A , ω 都不大的情形下可以利用點源解來逼近系統狀態解，第三章中也討論了一些系統狀態解的特殊情形，接著我們運用 R. Dean Astumian 和 Baldwin Robertson 所使用的傅立葉級數展開法來求解系統狀態 [8][9]。由於本文所討論之動力系統外加場具有週期特性，因此我們將運用傅立葉級數展開狀態濃度，並且帶入系統動力方程式比對各項並求得係數。

首先重新寫下三階系統動力方程式：

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(k_{12} + k_{13} + k_{31}) & k_{21} - k_{31} \\ k_{12} - k_{32} & -(k_{21} + k_{23} + k_{32}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} k_{31}E_0 \\ k_{32}E_0 \end{bmatrix} \quad (4.1-1)$$

其中

$$k_{ij} = h_{ij} e^{d_{ij} A \cos(\omega t)} \quad (4.1-2)$$

符號意義如同前面章節所述。

如果我們將三階系統推廣至 n 階系統，可將系統動力方程(4.1-1)寫為下列形式：

$$\frac{d\mathbf{E}}{dt} = \mathbf{M}\mathbf{E} + \mathbf{N} \quad (4.1-3)$$

其中 \mathbf{E} , \mathbf{N} 皆為 $n-1$ 階行向量， \mathbf{M} 為 $n-1$ 階方陣。

由於我們要將系統狀態以傅立葉級數的形式帶入比對係數，因此必須將 \mathbf{M} , \mathbf{N} 中

所含之 $k_{ij} = h_{ij} e^{d_{ij} A \cos(\omega t)}$ 以簡諧波的形式展開，此處我們利用 Modified Bessel

function I_n 來展開 $e^{d_{ij} A \cos(\omega t)}$ [10]，其展開形式為：

$$e^{x \cos(\omega t)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} I_n(x) \cos(n\omega t) \quad (4.1-4)$$

其中

$$I_n(x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!(s+|n|)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{2s+|n|}, |x| < 2 \quad (4.1-5)$$

在 $|x| \geq 2$ 時 $I_n(x)$ 將會發散。

由(4.1-5)可知

$$I_n(x) = I_{-n}(x) \quad (4.1-6)$$

再由(4.1-6)將(4.1-4)式寫為

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} I_n(x) \cos(n\omega t) = I_0(x) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} I_n(x) \cos(n\omega t) \quad (4.1-7)$$


利用(4.1-7)可將(4.1-2)化為下式

$$k_{ij} = h_{ij} e^{d_{ij} A \cos(\omega t)} = h_{ij} I_0(d_{ij} A) + 2h_{ij} \sum_{n=1}^{\infty} I_n(d_{ij} A) \cos(n\omega t) \quad (4.1-8)$$

因為在 $d_{ij} A > 2$ 時 $I_n(d_{ij} A)$ 將會發散，因此我們所考慮的外加場振幅 A 以及系統

參數 d_{ij} 都不能太大。

以三階系統為例，可將其系統方程中矩陣 \mathbf{M} 展開如下式：



$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= \begin{bmatrix} -(k_{12} + k_{13} + k_{31}) & k_{21} - k_{31} \\ k_{12} - k_{32} & -(k_{21} + k_{23} + k_{32}) \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} -(h_{12} e^{d_{12} A \cos(\omega t)} + h_{13} e^{d_{13} A \cos(\omega t)} + h_{31} e^{d_{31} A \cos(\omega t)}) & h_{21} e^{d_{21} A \cos(\omega t)} - h_{31} e^{d_{31} A \cos(\omega t)} \\ h_{12} e^{d_{12} A \cos(\omega t)} - h_{32} e^{d_{32} A \cos(\omega t)} & -(h_{21} e^{d_{21} A \cos(\omega t)} + h_{23} e^{d_{23} A \cos(\omega t)} + h_{32} e^{d_{32} A \cos(\omega t)}) \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} -(h_{12} I_0(d_{12} A) + h_{13} I_0(d_{13} A) + h_{31} I_0(d_{31} A)) & h_{21} I_0(d_{21} A) - h_{31} I_0(d_{31} A) \\ h_{12} I_0(d_{12} A) - h_{32} I_0(d_{32} A) & -(h_{21} I_0(d_{21} A) + h_{23} I_0(d_{23} A) + h_{32} I_0(d_{32} A)) \end{bmatrix} \\ &+ 2 \begin{bmatrix} -(h_{12} I_1(d_{12} A) + h_{13} I_1(d_{13} A) + h_{31} I_1(d_{31} A)) & h_{21} I_1(d_{21} A) - h_{31} I_1(d_{31} A) \\ h_{12} I_1(d_{12} A) - h_{32} I_1(d_{32} A) & -(h_{21} I_1(d_{21} A) + h_{23} I_1(d_{23} A) + h_{32} I_1(d_{32} A)) \end{bmatrix} \cos(\omega t) \\ &+ 2\mathbf{O}(I_2(x)) \cos(2\omega t) + \dots \\ &\equiv \mathbf{M}_0 + 2\mathbf{M}_1 \cos(\omega t) + 2\mathbf{M}_2 \cos(2\omega t) + \dots \end{aligned} \quad (4.1-9)$$

式中 \mathbf{M}_n 矩陣具有 $I_n(d_{ij} A)$ 的因次且 $\mathbf{M}_n = \mathbf{M}_{-n}$ 之特性。

因此 \mathbf{M} 矩陣寫為矩陣級數展開形式即為

$$\mathbf{M} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathbf{M}_n \cos(n\omega t) = \mathbf{M}_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{M}_n \cos(n\omega t) \quad (4.1-10)$$

同理(4.1-10)式之結果亦可套用至 n 階系統之上。

而 n 階行向量 \mathbf{N} 亦可化簡為

$$\mathbf{N} = \mathbf{N}_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{N}_n \cos(n\omega t) \quad (4.1-11)$$

至此我們已經把 \mathbf{M}, \mathbf{N} 中之 $k_{ij} = h_{ij} e^{d_{ij} A \cos(\omega t)}$ 項用簡諧波的形式展開，於是可將系統狀態解用傅立葉級數展開如下式：

$$\mathbf{E} = \sum_{m=0}^{\infty} [\mathbf{A}_m \cos(m\omega t) + \mathbf{B}_m \sin(m\omega t)] \quad (4.1-12)$$

其中 ω 即為外加場週期。



並將(4.1-10)(4.1-11)(4.1-12)代入系統動力方程(4.1-3)中

$$m\omega \sum_{m=1}^{\infty} [\mathbf{B}_m \cos(m\omega t) - \mathbf{A}_m \sin(m\omega t)] = \left[\sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathbf{M}_n \cos(n\omega t) \right] \sum_{m=0}^{\infty} [\mathbf{A}_m \cos(m\omega t) + \mathbf{B}_m \sin(m\omega t)] + \left[\mathbf{N}_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{N}_n \cos(n\omega t) \right] \quad (4.1-13)$$

接著我們利用積化和差合併三角函數項：

$$m\omega \sum_{m=1}^{\infty} [\mathbf{B}_m \cos(m\omega t) - \mathbf{A}_m \sin(m\omega t)] = \frac{1}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \mathbf{M}_n [\mathbf{A}_m [\cos(m+n)\omega t + \cos(m-n)\omega t] + \mathbf{B}_m [\sin(m+n)\omega t + \sin(m-n)\omega t]] + \left[\mathbf{N}_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{N}_n \cos(k\omega t) \right] \quad (4.1-14)$$

重新改寫下標 n 為 k :

$$m\omega \sum_{m=1}^{\infty} [\mathbf{B}_m \cos(m\omega t) - \mathbf{A}_m \sin(m\omega t)] = \frac{1}{2} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (\mathbf{M}_{k-m} + \mathbf{M}_{m-k}) [\mathbf{A}_m \cos(k\omega t) + \mathbf{B}_m \sin(k\omega t)] + \left[\mathbf{N}_0 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \mathbf{N}_k \cos(n\omega t) \right] \quad (4.1-15)$$

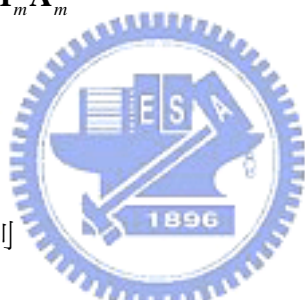
爲了化簡(4.1-15)式我們定義 $I \equiv \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (\mathbf{M}_{k-m} + \mathbf{M}_{m-k}) [\mathbf{A}_m \cos(k\omega t) + \mathbf{B}_m \sin(k\omega t)]$

並討論其餘弦部分 $I_{\cos} \equiv \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (\mathbf{M}_{k-m} + \mathbf{M}_{m-k}) \mathbf{A}_m \cos(k\omega t)$ 和正弦部份

$I_{\sin} \equiv \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (\mathbf{M}_{k-m} + \mathbf{M}_{m-k}) \mathbf{B}_m \sin(k\omega t)$ 在 $k=0, k>0, k<0$ 三種情形下的取值 :

$$I_{\cos}(k=0) : \quad 2 \sum_{m=0}^{\infty} \mathbf{M}_m \mathbf{A}_m \quad (4.1-16)$$

$I_{\cos}(k>0) :$



利用 $\mathbf{M}_{k-m} = \mathbf{M}_{m-k} = \mathbf{M}_{|k-m|}$, 則

$$\sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (\mathbf{M}_{k-m} + \mathbf{M}_{m-k}) [\mathbf{A}_m \cos(k\omega t)] = 2 \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \mathbf{M}_{|k-m|} [\mathbf{A}_m \cos(k\omega t)] \quad (4.1-17)$$

$I_{\cos}(k<0) :$

同理，利用 \mathbf{M} 矩陣之特性以及 $\cos(k\omega t) = \cos(-k\omega t)$, 可得

$$\sum_{k=-1}^{-\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (\mathbf{M}_{k-m} + \mathbf{M}_{m-k}) [\mathbf{A}_m \cos(k\omega t)] = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (\mathbf{M}_{k+m} + \mathbf{M}_{m+k}) [\mathbf{A}_m \cos(k\omega t)] \quad (4.1-18)$$

合併(4.1-16)(4.1-17)(4.1-18)式可得

$$\sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (\mathbf{M}_{k-m} + \mathbf{M}_{m-k}) [\mathbf{A}_m \cos(k\omega t)] = 2 \sum_{m=0}^{\infty} \mathbf{M}_m \mathbf{A}_m + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (\mathbf{M}_{|k-m|} + \mathbf{M}_{m+k}) [\mathbf{A}_m \cos(k\omega t)] \quad (4.1-19)$$

$$I_{\sin}(k=0) : \quad 0 \quad (4.1-20)$$

$$I_{\sin}(k > 0) : :$$

$$\sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (\mathbf{M}_{k-m} + \mathbf{M}_{m-k}) [\mathbf{B}_m \sin(k\omega t)] = 2 \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \mathbf{M}_{|k-m|} [\mathbf{B}_m \sin(k\omega t)] \quad (4.1-21)$$

$$I_{\sin}(k < 0) :$$

和餘弦部分不同之處在於 $-\sin(k\omega t) = \sin(-k\omega t)$ 。

$$\sum_{k=-1}^{-\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (\mathbf{M}_{k-m} + \mathbf{M}_{m-k}) [\mathbf{B}_m \sin(k\omega t)] = - \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (\mathbf{M}_{k+m} + \mathbf{M}_{m+k}) [\mathbf{B}_m \sin(k\omega t)] \quad (4.1-22)$$

合併(4.1-20)(4.1-21)(4.1-22)式可得

$$\sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (\mathbf{M}_{k-m} + \mathbf{M}_{m-k}) [\mathbf{B}_m \sin(k\omega t)] = 2 \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (\mathbf{M}_{|k-m|} - \mathbf{M}_{m+k}) [\mathbf{B}_m \sin(k\omega t)] \quad (4.1-23)$$

將(4.1-19)(4.1-23)式代入系統動力方程(4.1-15)中，整理可得

$$k\omega \sum_{k=1}^{\infty} [\mathbf{B}_k \cos(k\omega t) - \mathbf{A}_k \sin(k\omega t)] = \sum_{m=0}^{\infty} \mathbf{M}_m \mathbf{A}_m + \left[\mathbf{N}_0 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \mathbf{N}_k \cos(k\omega t) \right] + \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [(\mathbf{M}_{|k-m|} + \mathbf{M}_{m+k}) \mathbf{A}_m \cos(k\omega t) + (\mathbf{M}_{|k-m|} - \mathbf{M}_{m+k}) \mathbf{B}_m \sin(k\omega t)] \quad (4.1-24)$$

若將(4.1-24)式兩邊對時間積分一個週期 $T = \frac{2\pi}{\omega}$ 化簡可得

$$\sum_{m=0}^{\infty} \mathbf{M}_m \mathbf{A}_m + \mathbf{N}_0 = 0 \quad (4.1-25)$$

將(4.1-24)同乘 $\cos(k' \omega t)$ 後兩邊對時間積分一個週期 (k' 為整數) 可得

$$k\omega \mathbf{B}_k = \sum_{m=0}^{\infty} (\mathbf{M}_{|k-m|} + \mathbf{M}_{m+k}) \mathbf{A}_m + 2\mathbf{N}_k \quad (4.1-26)$$

將(4.1-24)同乘 $\sin(k' \omega t)$ 後兩邊對時間積分一個週期 (k' 為整數) 可得

$$-k\omega \mathbf{A}_k = \sum_{m=0}^{\infty} (\mathbf{M}_{|k-m|} - \mathbf{M}_{m+k}) \mathbf{B}_m \quad (4.1-27)$$

有了(4.1-25)(4.1-26)(4.1-27)三式後，我們已經得出了傅立葉展開式的各項系數，但是要進一步的化簡則需要一些其他的條件，後面兩節我們分別探討在外加電場振幅很小以及頻率很大的兩種情形。



4.2 外加交流電場振幅很小的近似

上一節我們已經得出了各項傅立葉展開係數(4.1-25)(4.1-26)(4.1-27)三式，這一節將針對外加電場振幅 A 很小的情形，做進一步的化簡。由(4.1-9)知 $\mathbf{M}_n, \mathbf{N}_n$ 矩陣皆具有 $I_n(d_{ij}A)$ 的因次，又由(4.1-5)式可知 $I_n(d_{ij}A) = (d_{ij}A)^n + O(A^{n+2})$ ，在 A 很小時 $I_n(d_{ij}A)$ 主要取值於振幅的 n 次方，即 A^n 的因次，因此 $\mathbf{M}_n, \mathbf{N}_n$ 矩陣皆為 A^n 的因次，又由(4.1-10)(4.1-11)：

$$\mathbf{M} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathbf{M}_n \cos(n\omega t) = \mathbf{M}_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{M}_n \cos(n\omega t) \quad (4.1-10)$$

$$\mathbf{N} = \mathbf{N}_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{N}_n \cos(n\omega t) \quad (4.1-11)$$

可知， \mathbf{M}, \mathbf{N} 矩陣的級數展開 $\mathbf{M}_n, \mathbf{N}_n$ 即為簡諧波 $\cos(n\omega t)$ 的振幅，又 $\mathbf{M}_n, \mathbf{N}_n$ 矩陣皆為 A^n 的因次，由此可知在外加場振幅不大的情況下，頻率越高的簡諧波其振幅就越小。由於我們所考慮的系統耗散很快，因此系統狀態方程解 \mathbf{E} 之簡諧波也具有 \mathbf{M}, \mathbf{N} 矩陣相同的特性，亦即 \mathbf{E} 之簡諧波振幅 $\mathbf{A}_m, \mathbf{B}_m$ 也具有 A^m 之因次，便可將(4.1-25)(4.1-26)(4.1-27)三式比對係數後化為

$$\mathbf{M}_0 \mathbf{A}_0 + \mathbf{N}_0 = 0 \quad (4.2-1)$$

$$k\omega \mathbf{B}_k = 2\mathbf{M}_k \mathbf{A}_0 + \mathbf{M}_0 \mathbf{A}_k + \sum_{m=1}^{k-1} \mathbf{M}_{k-m} \mathbf{A}_m + 2\mathbf{N}_k \quad (4.2-2)$$

$$-k\omega \mathbf{A}_k = \mathbf{M}_0 \mathbf{B}_k + \sum_{m=1}^{k-1} \mathbf{M}_{k-m} \mathbf{B}_m \quad (4.2-3)$$

由(4.2-1)可知

$$\mathbf{A}_0 = -\mathbf{M}_0^{-1} \mathbf{N}_0 \quad (4.2-4)$$

將(4.2-2)代入(4.2-3)中可得 \mathbf{A}_k 之關係式

$$\begin{aligned}
\Rightarrow -k\omega \mathbf{A}_k &= \mathbf{M}_0 \frac{2\mathbf{M}_k \mathbf{A}_0 + \mathbf{M}_0 \mathbf{A}_k + \sum_{m=1}^{k-1} \mathbf{M}_{k-m} \mathbf{A}_m + 2\mathbf{N}_k}{k\omega} + \sum_{m=1}^{k-1} \mathbf{M}_{k-m} \mathbf{B}_m \\
\Rightarrow -(\mathbf{M}_0^2 + k^2 \omega^2) \mathbf{A}_k &= 2\mathbf{M}_0 (\mathbf{M}_k \mathbf{A}_0 + \mathbf{N}_k) + \mathbf{M}_0 \sum_{m=1}^{k-1} \mathbf{M}_{k-m} \mathbf{A}_m + k\omega \sum_{m=1}^{k-1} \mathbf{M}_{k-m} \mathbf{B}_m \\
\Rightarrow \mathbf{A}_k &= -(\mathbf{M}_0^2 + k^2 \omega^2)^{-1} \left[2\mathbf{M}_0 (\mathbf{M}_k \mathbf{A}_0 + \mathbf{N}_k) + \mathbf{M}_0 \sum_{m=1}^{k-1} \mathbf{M}_{k-m} \mathbf{A}_m + k\omega \sum_{m=1}^{k-1} \mathbf{M}_{k-m} \mathbf{B}_m \right]
\end{aligned} \tag{4.2-5}$$

將(4.2-3)代入(4.2-2)中可得 \mathbf{B}_k 之關係式

$$\begin{aligned}
\Rightarrow k\omega \mathbf{B}_k &= 2\mathbf{M}_k \mathbf{A}_0 - \mathbf{M}_0 \frac{\mathbf{M}_0 \mathbf{B}_k + \sum_{m=1}^{k-1} \mathbf{M}_{k-m} \mathbf{B}_m}{k\omega} + \sum_{m=1}^{k-1} \mathbf{M}_{k-m} \mathbf{A}_m + 2\mathbf{N}_k \\
\Rightarrow (\mathbf{M}_0^2 + k^2 \omega^2) \mathbf{B}_k &= 2k\omega (\mathbf{M}_k \mathbf{A}_0 + \mathbf{N}_k) - \mathbf{M}_0 \sum_{m=1}^{k-1} \mathbf{M}_{k-m} \mathbf{B}_m + k\omega \sum_{m=1}^{k-1} \mathbf{M}_{k-m} \mathbf{A}_m \\
\Rightarrow \mathbf{B}_k &= (\mathbf{M}_0^2 + k^2 \omega^2)^{-1} \left[2k\omega (\mathbf{M}_k \mathbf{A}_0 + \mathbf{N}_k) + k\omega \sum_{m=1}^{k-1} \mathbf{M}_{k-m} \mathbf{A}_m - \mathbf{M}_0 \sum_{m=1}^{k-1} \mathbf{M}_{k-m} \mathbf{B}_m \right]
\end{aligned} \tag{4.2-6}$$

(4.2-4)(4.2-5)(4.2-6)三式可決定外加場不大的時候系統狀態由傅立葉級數展開之係數。

由(4.2-4)(4.2-5)得 \mathbf{A}_1 為

$$\mathbf{A}_1 = -(\mathbf{M}_0^2 + \omega^2)^{-1} \left[2\mathbf{M}_0 (\mathbf{N}_1 - \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_0^{-1} \mathbf{N}_0) \right] \tag{4.2-7}$$

由(4.2-4)(4.2-6)得 \mathbf{B}_1 為

$$\mathbf{B}_1 = (\mathbf{M}_0^2 + \omega^2)^{-1} \left[2\omega (\mathbf{N}_1 - \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_0^{-1} \mathbf{N}_0) \right] \tag{4.2-8}$$

有了傅立葉展開係數後便可以計算相對應的平均流量，由第二章所討論的瞬時流量矩陣(2.2-4)：

$$\begin{bmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{12} & -k_{21} & 0 \\ 0 & k_{23} & -k_{32} \\ -k_{13} & 0 & k_{31} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \equiv \mathbf{A} \mathbf{E} \tag{2.2-4}$$

由於(4.1-1)式僅有 E_1, E_2 狀態濃度，且 \mathbf{A} 這個符號可能和前面傅立葉係數之餘弦振幅混淆，因此利用 $E_1 + E_2 + E_3 = E_0$ 關係將(2.2-4)改寫為

$$\mathbf{j} = \begin{bmatrix} j_1 \\ j_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{12} & -k_{21} & 0 \\ 0 & k_{23} & -k_{32} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{12} & -k_{21} \\ k_{32} & k_{32} + k_{23} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ -k_{32}E_0 \end{bmatrix} \equiv \mathbf{PE} + \mathbf{Q}$$

(4.2-9)

而 j_3 則可先由 $E_1 + E_2 + E_3 = E_0$ 解得 E_3 後代入(2.2-4)得之。
則平均流量即為

$$\mathbf{J}^{ave} = \frac{\int_0^T \mathbf{j} dt}{T}$$

(4.2-10)

且 $T = \frac{2\pi}{\omega}$ ， ω 為外加場振幅。

(4.2-9)(4.2-10)的結果同樣也可以套用至 n 階系統當中，其中 \mathbf{P} 為 $n-1$ 維矩陣， $\mathbf{j}, \mathbf{E}, \mathbf{Q}, \mathbf{J}$ 均為 $n-1$ 維行向量。



下面我們將計算系統之平均流量。仿照先前利用 Modified Bessel function 展開

$e^{d_{ij}A \cos(\omega t)}$ 的作法，可分別將 \mathbf{P}, \mathbf{Q} 展開為

$$\mathbf{P} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathbf{P}_n \cos(n\omega t) = \mathbf{P}_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{P}_n \cos(n\omega t)$$

$$\mathbf{Q} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathbf{Q}_n \cos(n\omega t) = \mathbf{Q}_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{Q}_n \cos(n\omega t)$$

(4.2-11)

以及系統狀態解之傅立葉級數展開

$$\mathbf{E} = \sum_{m=0}^{\infty} [\mathbf{A}_m \cos(m\omega t) + \mathbf{B}_m \sin(m\omega t)]$$

(4.1-12)

將(4.1-12)(4.2-11)式代入(4.2-9)中，得

$$\mathbf{j} = (\mathbf{P}_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{P}_n \cos(n\omega t)) \sum_{m=0}^{\infty} [\mathbf{A}_m \cos(m\omega t) + \mathbf{B}_m \sin(m\omega t)] + \mathbf{Q}_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{Q}_n \cos(n\omega t) \quad (4.2-12)$$

仿照(4.1-24)式的化簡方式，可將(4.2-12)寫為

$$j = \sum_{m=0}^{\infty} \mathbf{P}_m \mathbf{A}_m + \left[\mathbf{Q}_0 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \mathbf{Q}_k \cos(k\omega t) \right] + \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [(\mathbf{P}_{|k-m|} + \mathbf{P}_{m+k}) \mathbf{A}_m \cos(k\omega t) + (\mathbf{P}_{|k-m|} - \mathbf{P}_{m+k}) \mathbf{B}_m \sin(k\omega t)] \quad (4.2-13)$$

接著對(4.2-13)式兩邊同時對時間積分一個外加場週期後除以該週期，亦即求其一週期的平均值：

$$\mathbf{J} = \sum_{m=0}^{\infty} \mathbf{P}_m \mathbf{A}_m + \mathbf{Q}_0 \quad (4.2-14)$$

考慮外加場為小振幅的情形，仿照先前的討論， $\mathbf{P}_m, \mathbf{A}_m$ 均有外加場振幅 A^m 的因次。若將平均流量 \mathbf{J} 的值考慮至外加場振幅的二次項，則(4.2-14)可寫為

$$\mathbf{J} = \mathbf{P}_0 \mathbf{A}_0 + \mathbf{P}_1 \mathbf{A}_1 + \mathbf{Q}_0 \quad (4.2-15)$$

此時 \mathbf{A}_0 部分需考慮至外加場振幅之二次項，由(4.1-25)式可得

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^{\infty} \mathbf{M}_m \mathbf{A}_m + \mathbf{N}_0 &= 0 \sim \mathbf{M}_0 \mathbf{A}_0 + \mathbf{M}_1 \mathbf{A}_1 + \mathbf{N}_0 = 0 \\ \Rightarrow \mathbf{A}_0 &= -\mathbf{M}_0^{-1} (\mathbf{M}_1 \mathbf{A}_1 + \mathbf{N}_0) \end{aligned} \quad (4.2-16)$$

接著將(4.2-16)所得之 \mathbf{A}_0 以及 \mathbf{A}_1 項係數

$$\mathbf{A}_1 = -(\mathbf{M}_0^2 + \omega^2)^{-1} [2\mathbf{M}_0 (\mathbf{N}_1 - \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_0^{-1} \mathbf{N}_0)] \quad (4.2-7)$$

代入(4.2-15)式中

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= -\mathbf{P}_0 \mathbf{M}_0^{-1} (\mathbf{M}_1 \mathbf{A}_1 + \mathbf{N}_0) + \mathbf{P}_1 \mathbf{A}_1 + \mathbf{Q}_0 \\ &= \mathbf{Q}_0 - \mathbf{P}_0 \mathbf{M}_0^{-1} \mathbf{N}_0 + (\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_0 \mathbf{M}_0^{-1} \mathbf{M}_1) \mathbf{A}_1 \\ &= \mathbf{Q}_0 - \mathbf{P}_0 \mathbf{M}_0^{-1} \mathbf{N}_0 + (\mathbf{P}_0 \mathbf{M}_0^{-1} \mathbf{M}_1 - \mathbf{P}_1) (\mathbf{M}_0^2 + \omega^2)^{-1} \mathbf{M}_0^2 2\mathbf{M}_0^{-1} (\mathbf{N}_1 - \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_0^{-1} \mathbf{N}_0) \end{aligned}$$

$$\equiv \mathbf{J}_{\omega=\infty} + \mathbf{W}(\mathbf{M}_0^2 + \omega^2)^{-1} \mathbf{M}_0^2 \mathbf{A}_{1,\omega=0} \quad (4.2-17)$$

其中

$$\mathbf{J}_{\omega=\infty} \equiv \mathbf{Q}_0 - \mathbf{P}_0 \mathbf{M}_0^{-1} \mathbf{N}_0 \quad (4.2-18)$$

$\mathbf{J}_{\omega=\infty}$ 之意義為外加場頻率 ω 趨近無限大時，平均流量 \mathbf{J} 的值。
另外定義 X 行向量：

$$\mathbf{W} \equiv (\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_0 \mathbf{M}_0^{-1} \mathbf{M}_1) \quad (4.2-19)$$

$$\mathbf{A}_{1,\omega=0} \equiv -2\mathbf{M}_0^{-1} (\mathbf{N}_1 - \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_0^{-1} \mathbf{N}_0) \quad (4.2-20)$$

$\mathbf{A}_{1,\omega=0}$ 之意義為外加場頻率 ω 趨近於 0 時 \mathbf{A}_1 振幅項的值。

接著將 \mathbf{M}_0 矩陣對角化為 $\mathbf{S}^{-1} \mathbf{D} \mathbf{S}$ ， \mathbf{D} 為 \mathbf{M}_0 之特徵值矩陣， \mathbf{S} 為 \mathbf{M}_0 之特徵向量矩陣，則式(4.2-17)可化為：

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= \mathbf{J}_{\omega=\infty} + \mathbf{W}(\mathbf{M}_0^2 + \omega^2)^{-1} \mathbf{M}_0^2 \mathbf{A}_{1,\omega=0} \\ \Rightarrow \mathbf{J} &= \mathbf{J}_{\omega=\infty} + \mathbf{W}(\mathbf{S}^{-1} \mathbf{D}^2 \mathbf{S} + \mathbf{S}^{-1} \omega^2 \mathbf{S})^{-1} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{D}^2 \mathbf{S} \mathbf{A}_{1,\omega=0} \\ \Rightarrow \mathbf{J} &= \mathbf{J}_{\omega=\infty} + \mathbf{W} \mathbf{S}^{-1} (\mathbf{D}^2 + \omega^2)^{-1} \mathbf{D}^2 \mathbf{S} \mathbf{A}_{1,\omega=0} \end{aligned} \quad (4.2-21)$$

並定義 $\mathbf{W} \mathbf{S}^{-1} \equiv \mathbf{X}$ ， $\mathbf{S} \mathbf{A}_{1,\omega=0} \equiv \mathbf{Y}$ 。

則(4.2-21)式可寫為

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_{\omega=\infty} + \mathbf{X}(\mathbf{D}^2 + \omega^2)^{-1} \mathbf{D}^2 \mathbf{Y} \quad (4.2-22)$$

此時我們定義 λ_j 為 \mathbf{M}_0 矩陣之特徵值，並將(4.2-22)寫為求和形式：

$$J_i = J_{\omega=\infty,i} + \sum_{j=1}^{n-1} x_{ij} \frac{\lambda_j^2}{\lambda_j^2 + \omega^2} y_j \quad (4.2-23)$$

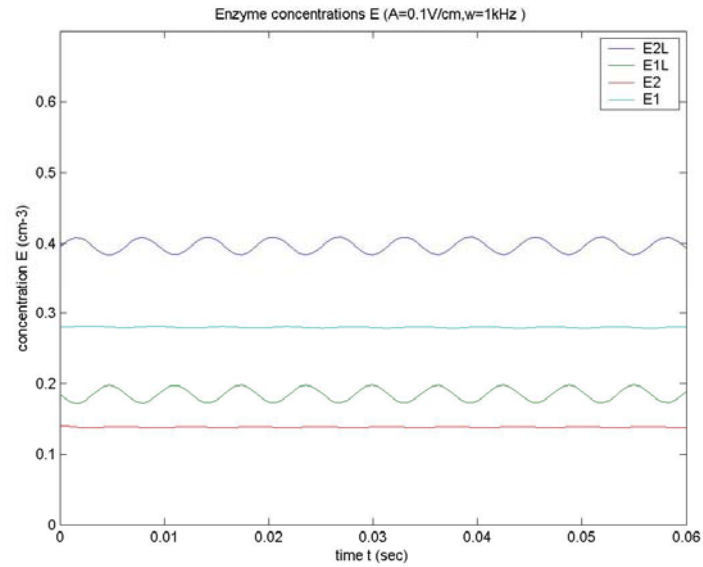


Fig4.1 系統狀態解的酵素濃度震盪
此處外加電場頻率取為 1kHz，外加電場振幅取為 0.1V/cm。

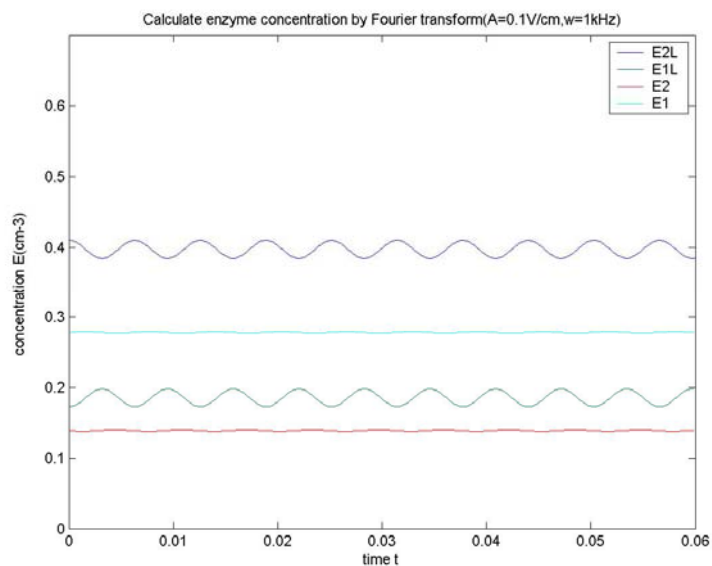


Fig4.2 傅立葉級數展開的酵素濃度震盪
此處外加電場頻率取為 1kHz，外加電場振幅取為 0.1V/cm。所取的級數項為 A0,A1,B1。

接著我們用程式來模擬我們所計算的結果，我們所取的參數值幾乎同於 Table 2.1，不同的地方在於我們將 d 值取為原來的十分之一，亦即將外加電場振幅取值為 0.1V/cm ，並取外加電場頻率為 1kHz ，Fig 4.1 為運用數值方法解得的系統狀態，Fig 4.2 則為利用傅立葉級數展開所求得的 \mathbf{A}_0 ， \mathbf{A}_1 ，以及 \mathbf{B}_1 振幅項所畫的圖。我們可以發現在小振幅下兩者的值十分接近，符合我們的預測。

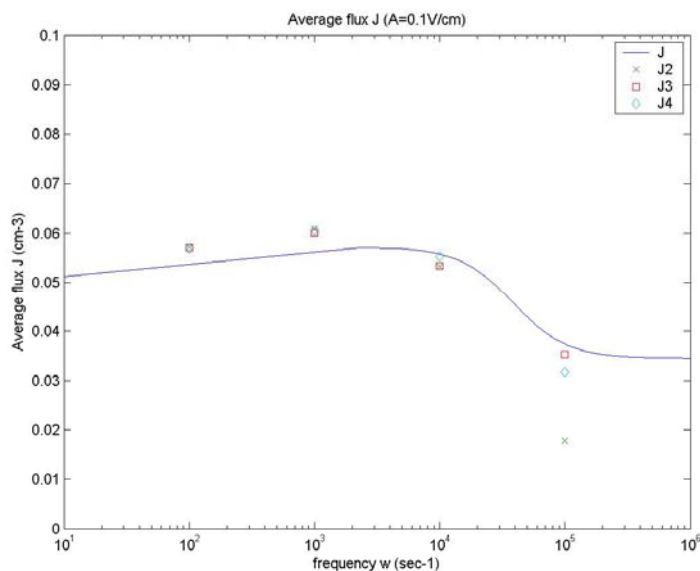


Fig4.3 傅立葉級數展開法與電腦模擬的平均流量比較
 J 為用傅立葉級數展開法所得之平均流量(各態的值皆相同)， J_2 、 J_3 、 J_4 為電腦模擬所得的平均流量。此處外加電場振幅取為 0.1V/cm 。

接著我們比較傅立葉級數展開所得的平均流量方程式(4.2-23)和電腦模擬結果之間的差異，並將外加場取值為 0.1V/cm ，如 Fig 4.3 所示。可以發現兩者所得的結果相當接近，在外加電場頻率很高以及很低的時候，系統平均流量趨近於定值，而且在頻率 $1\sim 10\text{kHz}$ 附近有最佳的傳輸效率。這符合實驗上所觀測到系統具有最佳傳輸的效率。而 Fig 4.3 中的誤差可以視為我們在將平均流量式級數展開時僅僅考慮至振幅的二次項導致。

從前面的研究可以得出，TEC 四階動力模型處在細節平衡(detailed balance)下，外加電場可以破壞細節平衡使其產生環狀淨傳輸，而在外加交流電場振幅和頻率都很小的情況下，我們可以用系統點源的解來逼近系統狀態解，不過系統點源解解出的週期函數值雖然可以提供系統淨流動，但是這個流量並不會隨著外加電場頻率變化，在實驗上符合在系統狀態處在外加電場低頻和小振幅極限下，系統幾乎無法進行淨傳輸的情形。這樣的結果不僅僅可用於四階動力系統，還可以將這些結果推廣至類似的生物和化學高階環狀系統之中；另外我們也探討了系統化學速率系數去除指數項，以及各係數值受外加電場影響的權重為相同的特殊情形，發現在這兩個系統之中沒有辦法產生淨平均流量，由於速率係數中去除指數項後正弦函數在正負方向的所佔比例相同，因此可以說指數項破壞了系統正負方向的對稱性，而各速率係數受電場影響權重不相同也可以說是另外一種形式的對稱性破缺；也可以說，對稱性的破壞是引起系統產生淨傳輸的必要條件。最後我們猜測系統狀態和外加電場一樣具有週期特性，因此運用傅立葉級數展開分析小振幅下的系統狀態解，得到系統狀態在各簡諧波分量，並求出平均流量和外加電場頻率之間的關係，從關係式中可以看出在外加電場頻率很大或是很小的時候，系統的平均流量幾乎不隨頻率而變動，這不但符合實驗的結果，也符合當頻率很低的時候，系統動力行為逼近系統點源解時，平均流量不隨頻率改變的結果。

除了上述的內容以外，TEC 模型或是其他類似的生物化學模型特性還有一些問題可供研究。例如要如何安排速率係數的數值才能使系統產生順時針或逆時針環流淨傳輸的問題，以及在外加電場振幅不太小的時候的系統狀態求解問題。此外我們雖然獲得了外加電場小振幅下系統頻率和平均流量的關係式，但是如果要求得系統的最佳效率傳輸的頻率仍然不易從矩陣的運算中直接求得，因此我們期望能夠直接從速率係數的安排即可得出最佳傳輸效率的頻率。當然除了我們原有動力系統的一些問題外，我們還可以考慮一些我們還沒有考慮過的效應，例如系統狀態濃度不大的時候，這個時候狀態濃度的漲落也會影響到系統狀態以及淨平均傳輸的效率，這個狀態濃度的漲落是平衡態時系統內部產生內在噪聲項；而在生物系統中，能量常常是會跟系統外部做交換的，這個時候也會產生來自系統外部的噪音，對應到我們的 TEC 模型時，我們可以把外加電場的部份加入不同形式的噪聲項，例如高斯白噪聲或是 RTF 噪聲，來觀察系統的傳輸效率和信噪比之間的關係。

附錄 A *Master equation and Detailed balance condition*

在一般的化學系統中，由於反應物和受質的數量非常多，因此無法探討單一反應物或受質的動力行爲，而僅能探討各態間狀態機率(或稱狀態濃度)的動力行爲，而描述各態濃度變化的方程式我們稱之爲 **Master equation**。

首先我們寫下一狀態機率恆等式：

$$\rho(n, t + \Delta t; m, t) = P(n, t + \Delta t | m, t) \rho(m, t) \quad (\text{A-1})$$

$\rho(m, t)$ 爲在 t 時刻下系統處於 m 狀態的機率， $\rho(n, t + \Delta t; m, t)$ 爲在 t 時刻時系統處於 m 狀態且 $t + \Delta t$ 時刻處於 n 狀態之聯合機率， $P(n, t + \Delta t | m, t)$ 爲在 t 時刻處於 m 狀態下系統 $t + \Delta t$ 時刻處於 n 狀態之條件機率。

而系統 $t + \Delta t$ 時刻下處於狀態機率 $\rho(n, t + \Delta t)$ 和聯合機率 $\rho(n, t + \Delta t; m, t)$ 間又存在下列關係：

$$\rho(n, t + \Delta t) = \sum_{m=1}^M \rho(n, t + \Delta t; m, t) \quad (\text{A-2})$$

此式意味著系統 $t + \Delta t$ 時刻處於 n 狀態機率，即爲在 t 時刻時系統處於所有不同 m 狀態且 $t + \Delta t$ 時刻處於 n 狀態之聯合機率的總和，此處各狀態可以用數字標號表示不同狀態，而 M 代表總狀態個數。

由(A-1)(A-2)可得

$$\rho(n, t + \Delta t) = \sum_{m=1}^M P(n, t + \Delta t | m, t) \rho(m, t) \quad (\text{A-3})$$

接著我們要得到 t 到 $t + \Delta t$ 時刻間狀態 n 的機率變化，進而求得其動力方程式。於是我們利用(A-3)式來求出 $\frac{\partial \rho(n, t)}{\partial t}$ ：

$$\frac{\partial \rho(n, t)}{\partial t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\rho(n, t + \Delta t) - \rho(n, t)}{\Delta t} \right) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left(\sum_{m=1}^M P(n, t + \Delta t | m, t) - \delta_{mn} \right) \rho(m, t) \quad (\text{A-4})$$

其中 δ_{mn} 爲 Kronecker delta。

而(A-4)中 $P(n, t + \Delta t | m, t)$ 又可以表示為

$$P(n, t + \Delta t | m, t) = \delta_{mn} \left[1 - \Delta t \sum_{l=1}^M w_{m \rightarrow l}(t) \right] + w_{m \rightarrow n}(t) \Delta t + \dots \quad (\text{A-5})$$

其中 $w_{m \rightarrow n}(t)$ 為單位時間從 m 狀態轉移至 n 狀態之轉移機率，在化學上通常稱之為速率係數。接著將(A-5)代入(A-4)式中，即可得

$$\frac{\partial \rho(n, t)}{\partial t} = \sum_{m=1}^M [w_{m \rightarrow n}(t) \rho(m, t) - w_{n \rightarrow m}(t) \rho(n, t)] \quad (\text{A-6})$$

(Master equation)

有了 Master equation 後，我們討論一種化學上常見的平衡狀態條件，稱之為細節平衡條件(Detailed balance condition)，其意義為在時間趨於無限大時，不僅系統各狀態濃度不再改變，且各態之間不存在瞬時淨流量，亦及該系統無法存在持續性的流動。

由(A-6)式可以定義從 m 狀態轉移至 n 狀態之瞬時淨流量 $j_{m \rightarrow n}$ 為

$$j_{m \rightarrow n} \equiv w_{m \rightarrow n}(t) \rho(m, t) - w_{n \rightarrow m}(t) \rho(n, t) \quad (\text{A-7})$$

系統在平衡時各狀態間若不存在瞬時淨流量，則

$$\lim_{t \rightarrow \infty} j_{m \rightarrow n} = 0 \quad (\text{A-8})$$

又一般化學系統速率係數通常為常數，即

$$w_{m \rightarrow n}(t) = w_{m \rightarrow n} = \text{const} \quad (\text{A-9})$$

而系統處於平衡態時，狀態機率(濃度)不隨時變

$$\rho^s(n) \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \rho(n, t) \quad (\text{A-10})$$

綜合(A-7)(A-8)(A-9)(A-10)式可得 Detailed balance condition :

$$w_{m \rightarrow n} \rho^s(m) = w_{n \rightarrow m} \rho^s(n) \quad (\text{A-11})$$

附錄 B 點源解平均流量不隨頻率改變之證明

若瞬時流量具有週期 $j(\omega t) = j(\omega(t+T))$ 且週期 $T = \frac{2\pi}{\omega}$ ，則平均流量 J 為

$$J = \frac{\int_0^T j(\omega t) dt}{T} = \frac{\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} j(\omega t) dt}{2\pi/\omega} \quad (\text{B-1})$$

接著我們將平均流量 J 對頻率 ω 偏微，以期求出兩者之間的變化關係

$$\begin{aligned} \frac{\partial J}{\partial \omega} &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{J(\omega+h, t) - J(\omega, t)}{h} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\frac{\int_0^{\frac{2\pi}{\omega+h}} j((\omega+h)t) dt}{2\pi/(\omega+h)} - \frac{\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} j(\omega t) dt}{2\pi/\omega}}{h} \\ &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{(\omega+h) \int_0^{\frac{2\pi}{\omega+h}} j((\omega+h)t) dt - \omega \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} j(\omega t) dt}{2\pi h} \end{aligned} \quad (\text{B-2})$$

再利用 $\omega \gg h$ ， $h \rightarrow 0$ 可將(B-2)之積分上限化為

$$\frac{2\pi}{\omega+h} = \frac{2\pi}{\omega(1+\frac{h}{\omega})} = \frac{2\pi}{\omega} \left(1 - \left(\frac{h}{\omega}\right) + \left(\frac{h}{\omega}\right)^2 - \left(\frac{h}{\omega}\right)^3 + \dots\right) \approx \frac{2\pi}{\omega} - \frac{2\pi h}{\omega^2} \quad (\text{B-3})$$

利用(B-3)可繼續將(B-2)化簡

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \lim_{h \rightarrow 0} \frac{(\omega+h) \int_0^{\frac{2\pi}{\omega} - \frac{2\pi h}{\omega^2}} j((\omega+h)t) dt - \omega \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} j(\omega t) dt}{2\pi h} \\ &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{(\omega+h) \left(\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} j((\omega+h)t) dt - \int_{\frac{2\pi}{\omega} - \frac{2\pi h}{\omega^2}}^{\frac{2\pi}{\omega}} j((\omega+h)t) dt \right) - (\omega+h-h) \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} j(\omega t) dt}{2\pi h} \\ &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{(\omega+h) \left(\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} (j((\omega+h)t) - j(\omega t)) dt - \int_{\frac{2\pi}{\omega} - \frac{2\pi h}{\omega^2}}^{\frac{2\pi}{\omega}} j((\omega+h)t) dt \right) + h \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} j(\omega t) dt}{2\pi h} \end{aligned} \quad (\text{B-4})$$

(B-4)中 $\int_{\frac{\omega}{\omega} - \frac{2\pi h}{\omega^2}}^{\frac{2\pi}{\omega}} j((\omega+h)t) dt$ 部份可利用積分中值定理化簡。

$$\int_{\frac{\omega}{\omega} - \frac{2\pi h}{\omega^2}}^{\frac{2\pi}{\omega}} j((\omega+h)t) dt = j((\omega+h) \cdot \xi) \cdot \frac{2\pi h}{\omega^2} \quad (\text{B-5})$$

且 $\xi \in [\frac{2\pi}{\omega} - \frac{2\pi h}{\omega^2}, \frac{2\pi}{\omega}]$ ，則當 $h \rightarrow 0$ ， $\xi = \frac{2\pi}{\omega}$ ，可將(B-5)化爲

$$j(\omega \cdot \frac{2\pi}{\omega}) \cdot \frac{2\pi h}{\omega^2} = j(2\pi) \cdot \frac{2\pi h}{\omega^2} = j(0) \frac{2\pi h}{\omega^2} \quad (\text{B-6})$$

將(B-6)代入(B-4)中

$$\begin{aligned} & \Rightarrow \lim_{h \rightarrow 0} \frac{(\omega+h) \left(\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \frac{j((\omega+h)t) - j(\omega t)}{h} dt - j(0) \frac{2\pi}{\omega^2} \right) + \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} j(\omega t) dt}{2\pi} \\ & = \frac{\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \frac{\partial j}{\partial \omega} dt - j(0) \frac{2\pi}{\omega^2} + \frac{1}{\omega} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} j(\omega t) dt}{2\pi/\omega} \\ & = \frac{\int_0^T \frac{\partial j}{\partial \omega} dt - j(0) \frac{T}{\omega} + \frac{1}{\omega} \int_0^T j(\omega t) dt}{T} \quad (\text{B-7}) \end{aligned}$$

接著我們要觀察系統瞬時流量 j 對頻率的偏微和對時間的偏微間存在的關係爲何，先以我們考慮的系統瞬時流量(3.1-27)來看

$$j = \frac{E_0 j^+}{F} \quad (\text{3.1-27})$$

分別對頻率和時間偏微分

$$\frac{\partial j}{\partial \omega} = E_0 \left(\frac{F \frac{\partial j^+}{\partial \omega} - j^+ \frac{\partial F}{\partial \omega}}{F^2} \right) \quad (\text{B-8})$$

$$\frac{\partial j}{\partial t} = E_0 \left(\frac{F \frac{\partial j^+}{\partial t} - j^+ \frac{\partial F}{\partial t}}{F^2} \right) \quad (\text{B-9})$$

利用 j^+ 的定義， $j^+ = k_{12}k_{23}k_{31} - k_{21}k_{32}k_{13} = h_{12}h_{23}h_{31}(e^{(d_{12}+d_{23}+d_{31})a \sin(\omega t)} - e^{(d_{21}+d_{32}+d_{13})a \sin(\omega t)})$ ，並分別對頻率和時間偏微：

$$\frac{\partial j^+}{\partial \omega} = h_{12}h_{23}h_{31}a \cos(\omega t) \cdot t \cdot (e^{(d_{12}+d_{23}+d_{31})a \sin(\omega t)}(d_{12} + d_{23} + d_{31}) - e^{(d_{21}+d_{32}+d_{13})a \sin(\omega t)}(d_{21} + d_{32} + d_{13})) \quad (\text{B-10})$$

$$\frac{\partial j^+}{\partial t} = h_{12}h_{23}h_{31}a \cos(\omega t) \cdot \omega \cdot (e^{(d_{12}+d_{23}+d_{31})a \sin(\omega t)}(d_{12} + d_{23} + d_{31}) - e^{(d_{21}+d_{32}+d_{13})a \sin(\omega t)}(d_{21} + d_{32} + d_{13})) \quad (\text{B-11})$$

比對(B-10)(B-11)可得

$$\frac{\partial j^+}{\partial \omega} = \frac{t}{\omega} \frac{\partial j^+}{\partial t} \quad (\text{B-12})$$



同理也對 F 偏微可得

$$\frac{\partial F}{\partial \omega} = \frac{t}{\omega} \frac{\partial F}{\partial t} \quad (\text{B-13})$$

將(B-12)(B-13)代入(B-8)(B-9)式後比對可得

$$\frac{\partial j}{\partial \omega} = \frac{t}{\omega} \frac{\partial j}{\partial t} \quad (\text{B-14})$$

(B-14)的關係代入(B-7)中

$$\Rightarrow \frac{\frac{1}{\omega} \int_0^T t \frac{\partial j}{\partial t} dt - j(0) \frac{T}{\omega} + \frac{1}{\omega} \int_0^T j(\omega t) dt}{T} \quad (\text{B-15})$$

利用部分積分關係得到

$$\int_0^T t \frac{\partial j}{\partial t} dt = \int_0^T t dj = tj \Big|_0^T - \int_0^T j dt = Tj(0) - \int_0^T j dt \quad (\text{B-16})$$

最後將(B-16)代回(B-15)式

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \frac{\frac{1}{\omega} (Tj(0) - \int_0^T j(\omega t) dt) - j(0) \frac{T}{\omega} + \frac{1}{\omega} \int_0^T j(\omega t) dt}{T} = 0 \\ &\Rightarrow \frac{\partial J}{\partial \omega} = 0 \end{aligned} \quad (\text{B-17})$$

可以知道平均流量在點源系統中是不隨頻率變化的。



參考資料

- [1] 生物化學 Biochemistry : A Foundation Peck Ritter 原著;李怡琳等譯 初版 (2001)第九章 p.364-p.380
- [2] L. E. Reichl , “A Modern Course in Statistical Physics” , chap.6 , 157-178(University of Texas , 1980).
- [3] Serpersu, E. H. , and Tsong, T. Y. , Stimulation of a ouabain-sensitive Rb⁺ uptake in human erythrocytes with an external electric field. , J. Membr. Biol. 74(3) , 191-201(1983).
- [4] Serpersu, E. H. , and Tsong, T. Y. , Activation of electrogenic Rb⁺ transport of (Na,K)-ATPase by an electric field. , J. Biol. Chem. 259(11),7155-7162(1984).
- [5] DS Liu , RD Astumian and TY Tsong , Activation of Na⁺ and K⁺ pumping modes of (Na,K)-ATPase by an oscillating electric field. , J. Biol. Chem. 265(13) , 7260-7267(1990).
- [6] T. Y. Tsong and C. H. Chang , Ion pump as Brownian motor: theory of electroconformational coupling and proof of ratchet mechanism for Na,K-ATPase action. , Physica A 321(1-2),124-138(2003).
- [7] C. H. Chang and T. Y. Tsong , Stochastic resonance in a biological motor under complex fluctuations. , Phys.Rev.E 69 021914(2004).
- [8] R. Dean Astumian and Baldwin Robertson , Nonlinear effect of an oscillating electric field on membrane proteins. , J. Chem. Phys. 91(8) , 4891-4901(1989).
- [9] Baldwin Robertson and R. Dean Astumian , Frequency dependence of catalyzed reactions in a weak oscillating field. , J.Chem.Phys. 94(11) , 7414-7419(1991).
- [10] George B. Arfken , and Hans J. Weber , “Mathematical methods for physicists” , 5th edition , chap.11 , 670-675,708-712(Academic Press , 2001).