

實驗物理專題報告

鏈條在震動環境中的 entropic 行為 ——

一個對奈米分子系統從限制區域逃出現象的模擬

物理系 08 級

王富民 930301

李映潔 930353

2006 年 7 月 13 日

簡介

奈米科技近來的發展已經在生物科技領域提供了根本性觀念和進展。奈米凝態物理和多分子物理也在生化科技與藥學方面取得許多的應用，其中包括在受限制區域中的分子動力學，例如當一條分子鍊同時處於受限制和不受限制的區域時，兩區域間的entropy的差會驅使分子往不受限制區域之方向移動。而在另一方面，基於granular systems和irreversible process的巨觀現象近來也有許多新的發現，我們因此想嘗試將兩種尺寸的物理來做一個交流，將奈米分子理論應用於巨觀實驗上；將巨觀實驗的結果應用於微觀現象裡。在本實驗中，我們用共24段、總長7.22公分的金屬鑰匙鍊代替分子鍊，用固定頻率11Hz、固定振幅1.13cm震動的震動平台代替微觀液態環境，用兩條長度約9.4cm、固定於震動平台上的塑膠片來構成一個限制區域，來模擬在奈米尺度下的多分子物理環境。我們並且提出了一個物理模型來導出其統計上的運動方程並討論了此運動過程中的完成時間與空間—entropy關係。

物理原理與理論

最早在1932年提出entropy force之概念的人是Meyer, Susich和Valko[1]。此觀念隨後即被Kuhn加以更進一步的發展[2]。此後關於這方面不管是理論或實驗上的進展也不斷地被發表，其中值得注意的是2002年Turner, Cabodi和Craighead的

結果[3]。他們使用了約51,000nm長的分子和釘狀的受限制區域來進行實驗，並且指出長鍊分子的運動方程為，

$$K = L_1 \frac{dL_1}{dt}$$

其中 L_1 為在受限區域中的分子長度， $K = f/\rho$ 為一常數， f 為entropic force是常數、

ρ 是單位摩擦係數。此方程的解為 $L_1 = \sqrt{\frac{2ft}{t_0}}$ ， t_0 為整個過程所花的時間，此

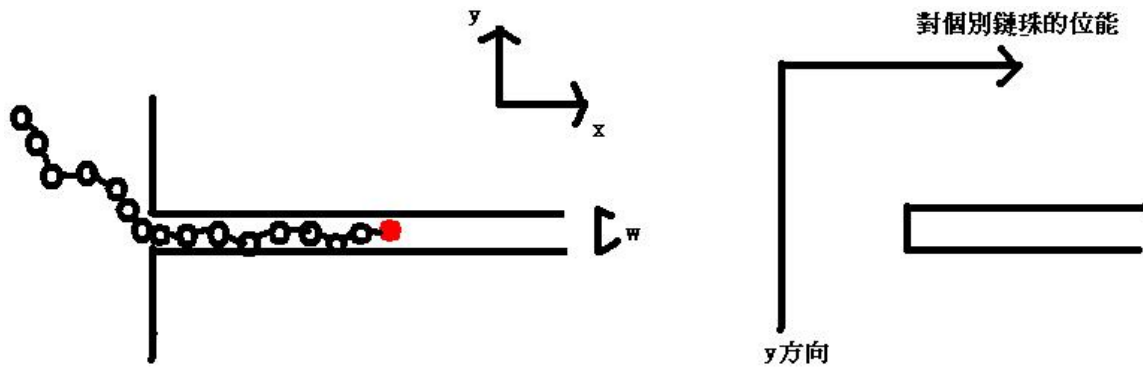
解可看成是一個平躺著的拋物線。然上述方程的推導實來自於兩個假設：

1. 限制區域相對於鍊長單元長度不大，如此一來我們可以簡化對限制區域裡的分子鍊的entropy的計算，我們會得到entropy大約和限制區域裡的鍊長成正比的關係。
2. 在出口端的分子鍊可以被在自由空間裡的分子鍊看成是一個固定點，因此自由空間裡的分子鍊的entropy可以用random walk的數學方法來算[4]。如此一來我們會得到一個與自由空間中鍊長成對數關係的entropy。而當考慮長鍊分子時，此項和前面的正比項相比微不足道，可以忽略掉。不過當我們考慮較短的分

子鍊，如甘油、磷脂鍊等時，這個假設就不太成立了。

在本實驗中我們延用了第一個假設，把限制區域的寬度設定在0.45cm到1.0cm之間，而單位鍊長則為0.32cm。不過我們的金屬鑰匙鍊則只有24段，7.22cm長。

我們試圖用這樣的實驗條件來模擬不太長的分子鍊的情形並更進一步地研究限制空間大小和entropy的關係。在這樣的一個條件下，我們提供一個簡單的模型來解釋：



在限制區域寬度 w 不大的情形下，各個鍊珠(鍊長單元)在垂直方向(y 方向)上的運動不會互相影響可個別處理。因為每個鍊珠不可能逃出限制區域，我們可以假設其位能為一個寬度 w 之無限位能井的形式，所以在限制區域裡分子鍊在 y 方向的partition function為

$$Z_{inside,y} = \left(\int_0^w e^{-\beta U(y)} dy \right)^n = \left(\int_0^w e^{-\beta U_0} dy \right)^n = (we^{-\beta U_0})^n$$

這裡 U_0 只是一個能量常數， n 為限制區域裡鑰匙鍊的段數， β 在古典統計力學裡為

$\frac{1}{kT}$ ，由於實驗中平台的頻率與振幅始終保持固定而且我們對於頻率振幅和溫度的類比也不是很清楚[5]，我們在此先讓 β 留做一個常數。至於在限制區域外的鑰匙鏈的entropy，根據random walk理論的結果[4]，自由區域中分子鍊端點的機率分

佈近似一個高斯分布 $\frac{e^{-\frac{r^2}{2\alpha^2}}}{\sqrt{2\pi\alpha^2}}$ ，其中 $Z_{outside} = (N - n)$ ， N 為鑰匙鍊總段數， α 為一

與系統的維度有關的常數[6]，值得注意的是此 $(N - n)$ 項就是對數形式之entropy的來源。所以整個系統的partition function為

$$Z_{whole} = Z_0 Z_{inside,y} Z_{outside}$$

Z_0 與動能、重力位能有關，在本實驗中為常數。而free energy $F = -\frac{1}{\beta} \ln(Z_{whole})$

所以entropic force $f = \frac{dF}{dx} = A C \ln w \frac{B}{L L_1}$ 。這裡我們把N換成總鍊長L；

n換成限制區域內的鍊長 L_1 ，A、B、C為常數。最後從與奈米分子理論的類比，考

慮一流體性質的摩擦力 $L_1 \frac{dL_1}{dt}$ ，我們得到下列整理過的方程式：

$$\frac{B}{L L_1} = A C \ln w + L_1 \frac{dL_1}{dt}$$

我們可以發現當鍊長很長時 $L \gg L_1$ ，上述方程式就回到 $K = L_1 \frac{dL_1}{dt}$ 的形式。另外

當鑰匙鍊快要出來時 $L_1 \ll L$ 也會滿足此形式，此點可從後面的實驗結果看出。

實驗器材與流程



圖一

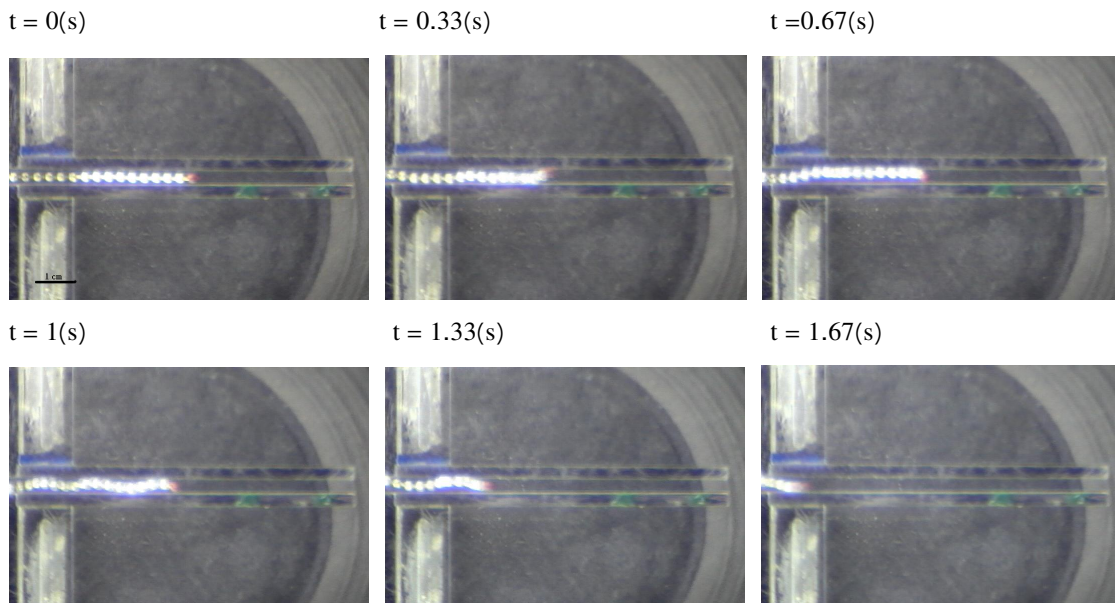


圖二

如圖一所示，為產生一個穩定的震動環境我們先用一台Kenwood AG-203A的波形產生器產生電子脈衝，經由一台AMC Stereo Integrated Amplifier 306d放大，使

生器產生電子脈衝，經由一台AMC Stereo Integrated Amplifier 306d放大，使

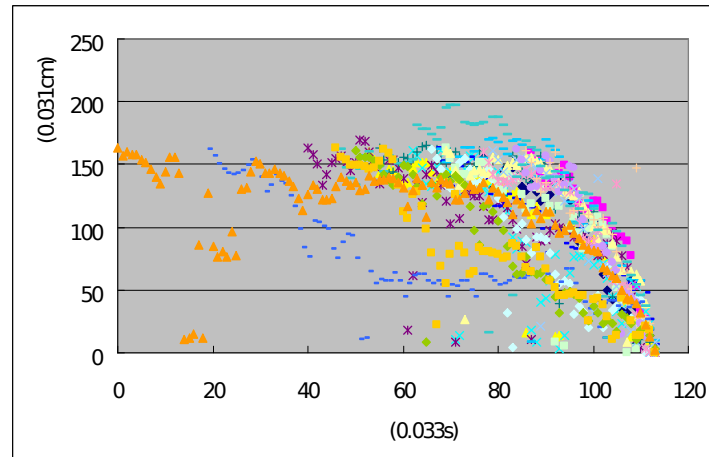
的一片直徑19.7cm黏於揚聲器上的壓克力版以固定頻率11Hz、固定振幅1.13cm震動。檢查震動是否穩定的工具則為打點頻率120Hz的Datastudio7.0移動偵測器，影片紀錄方面我們則使用JVC GR-DF550tw數位攝影機以每秒30張的影片格式紀錄，此頻率遠高於本實驗系統運動的頻率，故可用於本實驗。而在圖二中，限制區域的架設以兩條長9.4cm、高1.3cm的塑膠片來構成；之間的寬度以0.05cm從0.45cm到1.0cm改變，共12種寬度。模擬短分子鏈的鑰匙鍊長7.22cm共24段（一段長約0.3cm），一端以紅色Carmine Acrylic顏料塗紅。進行實驗時，先讓8段單位鍊長在限制區域外（16段在限制區域內）來震動並紀錄影片。然後以labview程式從影片中擷取端點位置座標，程式原理是先標定數位影片裡紅色成份數值最高的點加以紀錄，並以txt文字檔匯出。每一種寬度的實驗次數為20次。至此取數據的部分即告完成。為方便了解，我們在下方舉例展示寬度0.5cm，第8次實驗的實驗過程的照片：



上圖中第一張圖左下角的黑色比例尺等於一公分，其他圖的比例尺均與第一張圖相同。從圖中我們可以確認之前理論原理部分所提出關於鏈條y方向運動的假設，並看出隨著時間的進行，鏈條的運動

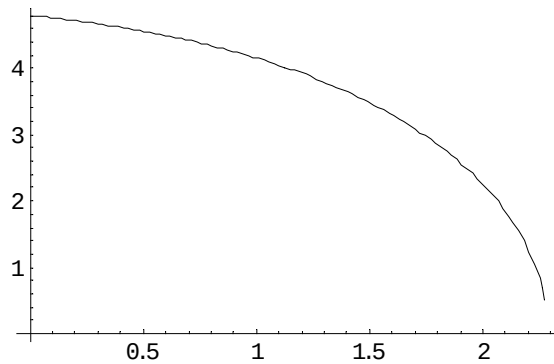
愈來愈快。

我們也在此舉例展示在作完二十組數據並繪圖後所得到的結果，下圖一樣是0.5cm的情形：



上圖為已經用下面介紹之數據分析方法所初步分析過的數據圖，欲見其他不同限制區域寬度的圖請見之後的原始數據部分

數據分析與統計

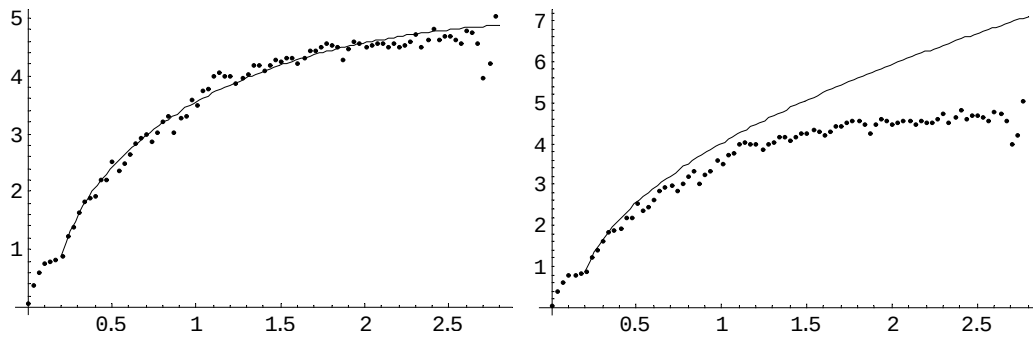


左圖縱軸為 L_1 (cm)，橫軸為時間(s)

上圖為方程式 $\frac{B}{L} \frac{dL_1}{dt} = A C \ln w$ 在本實驗的邊界條件下的數值分析

解，我們可以看出其解的形式為 $f(t - t_0)$ ，其中 t_0 為整個過程所花的時間；為微分方程的積分因子由邊界條件所決定。f(x)為一嚴格遞增函數；是由上述微分方程

的解先對y軸作鏡面翻轉再做橫向位移而來。在取完所有的數據後，我們先將原始數據取平均再將它們平移旋轉到 $f(x)$ 的形式。此舉將讓我們在數據分析上避開了由初始條件而來的 t_0 的干擾，原因為 $f(x)$ 所有特性只由微分方程所完全決定。然後我們在Mathematica上對實驗數據圖形執行非線性的fit，在本實驗環境下我們得到 $A = 1$ 、 $B = 30$ 、 $C = 14.1$ ，左下圖12張fit的其中一張，其右則為同樣一組數據用舊的長鏈方程式所得到的結果：



此二圖均為 $w = 0.9\text{cm}$ 的圖，縱軸為 L_1 (cm)；橫軸為去除 t_0 影響後的時間(s)，離散點為實驗結果；實線為fit圖。其他11種寬度的fit圖與所跑的Mathematica程式請見之後的附錄與數據部分。

我們從右上圖注意到長鏈理論在鏈條快要出來的部分的有效性是蠻高的，不過對於解釋整個過程還是不夠好。最後在經過12次不同條件下的fit後，我們認為在較高的精確度要求下，上述短鏈理論所提出的方程式

$$\frac{30}{7.22 L_1} - 14.1 \ln w - L_1 \frac{dL_1}{dt}$$

都大致能與實驗結果符合。

對entropy與空間關係的再確認與對奈米分子物理的應用

(一) entropy與限制空間大小的關係

於本實驗中,震動平台z方向上的無規動量與能量在熱力學函數entropy的引介下被轉成一在x方向上的固定方向entropic force。我們可以利用這個特殊而有趣的現象來推測一分子鏈之entropy與其限制空間大小的關係。由方程式

$$\frac{B}{L} - \frac{A}{L_1} C \ln w = L_1 \frac{dL_1}{dt},$$

我們可以由理論知道在鏈條快要出來時,即

$$L_1 \ll L \text{ 的情形時, 其運動會接近長鏈方程所描述的運動 } L_1 \propto \sqrt{\frac{2ft - t_0}{\rho}}$$

($f = s$, s 為單位長度的entropy)。從而 s 與限制區域寬度 w 的關係為：

$$s = A \ln w + D$$

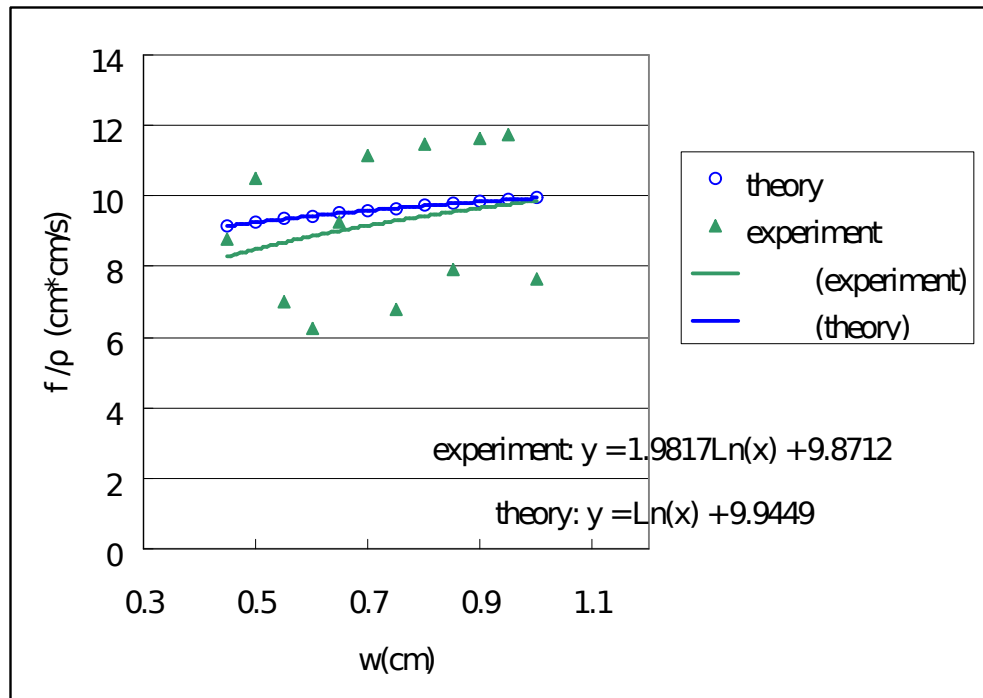
這裡 $D = \frac{B}{L} - AC$ 為一常數。因為entropic force正比於單位長度的entropy且摩

擦係數 ρ 為常數,我們可以經由 f/ρ 與 w 的關係來確認 s 與 w 的對數關係。在本實驗中

我們觀察到鏈條在出來時間前約0.9秒以後的運動就會接近 $L_1 \ll L$ 的長鏈情形,所

以我們對這段時間的數據先在gnuplot上用程式作線性分析求出斜率 $\sqrt{\frac{2f}{\rho}}$,再由此求

出 f/ρ 。下圖為實驗的結果：



圖中理論值 $A=1$ ，而為計算 D 的理論值我們代入本實驗中的數據 $A=1$ 、 $B=30$ 、 $C=14.1$ 、 $L=7.22$ 得 D 的值為 9.9449 。

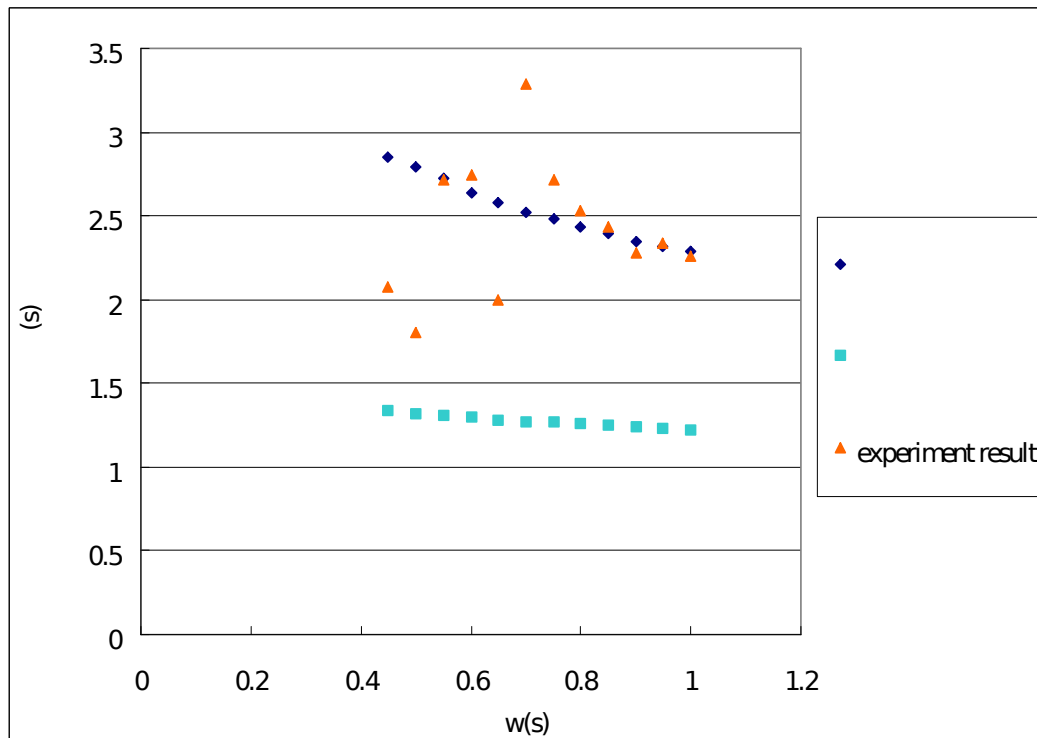
我們發現對於 f/ρ 理論上的 A 與 D 值與實驗得出的值蠻接近的，大致上的走勢也是遞增的，從而在限制空間寬度不太大情形下單位長度的entropy與限制空間寬度 w 的關係也大致上符合上述對數關係，這符合我們物體活動空間愈大entropy愈大的直覺。然而值得注意的是此種由 f/ρ 推出entropy關係的方法不適合在大的限制寬度 w 的情形下使用。這是由於entropy雖然還是隨活動空間遞增的，但是整個鍊子系統的configuration卻不再是簡單的可分離成單位鏈的情形(此時鏈珠間、各方向間會彼此作用)。在分子的情形下，分子鏈會重新形成新的blob，而entropy與能量對空間的梯度，也就是力，則會因此新的效應而隨限制空間大小遞減。所以 w 趨於無窮時；力應該會變的很小。

(二) 鏈條從限制空間逃出時間的討論

Turner, Cabodi和Craighead曾指出在他們的實驗條件下 ,奈米分子靠著entropic force逃出限制區域所花的時間約為60到70秒[3]。而在本實驗的條件下 ,鑰匙鍊逃出所花的時間則為2到3秒之間 ,這裡我們所用的逃出時間的定義為每一次實驗的總平均值。為了更進一步了解這個分子動力學過程 ,我們嘗試從現有的長鏈與短鏈微分方程討論鏈條從限制空間逃出所花的時間。從長鏈方程的解析解

$$L_1 \sqrt{\frac{2f}{t_0}} \text{ , 以及初始條件 } L_0 = 4.8\text{cm (16段單位鏈長(每段0.3cm)在限制區}$$

間裡)我們可以很快地求得整個過程所花時間 t_0 。然而由此平躺拋物線所得出的結果卻與在每個不同寬度的實驗中所得出的值有一不小的誤差。於是我們改用Mathematica上的程式來計算短鏈方程所預測的時間 ,發現較之長鏈方程有與實驗更好的吻合度。我們把實驗結果、長鏈方程與短鏈方程所得出的結果繪於下圖 :



我們發現兩種理論都能給出過程所花時間隨寬度w變化的正確order ,然而如果要求

更進一步的精確度的話，我們應該要用短鏈理論來進行預測。由於鏈狀分子在生物科技裡扮演重要角色，例如鏈狀訊號分子通過細胞膜膜上通道的化學信號釋放過程，此種巨觀的鏈狀系統逃出限制區域的時間結果如能於微觀系統確認的話，可能會對研究或開發生物技術有所幫助。

結果與展望

從以上討論我們知道此種從限制區域逃出的運動本質上是一-entropic的運動，無規的背景能量(即震動平台的動能，或可類比為溫度[5])在entropy的引入下被轉為可產生固定方向之entropic force的free energy。其機制不需巨觀力學的方法而可由熱力學與統計來研究，因此此種運動應可於所有線性鏈狀系統中發現與應用。這裡我們由統計力學的推導與實驗的結果指出對應於此種鏈狀系統的方程為

$$\frac{B}{L} - \frac{A}{L_1} C \ln w = L_1 \frac{dL_1}{dt}$$

特別考慮長鏈系統時則常可將式子左邊視為常數。我們也進一步的集中確認了在 $L_1 \ll L$ 情形下， $\frac{B}{L} - \frac{A}{L_1} C \ln w$ 項的entropic起源。然而更進一步的研究需要對我們使用的熱力學與流體力學函數如溫度T以及摩擦係數 ρ ，在此特別的系統中找到確實的理論力學對應量。在找到了這些對應後我們將可直接求出entropic force、解釋為何一定要在某一頻率振幅以上的震動下統計熱力學的方法才有效[7]，等等。另外基於不管在巨觀或微觀中，此種鏈狀系統的研究已有許多進展，在這裡我們也提供了一種從我們所提出的運動方程中求出逃出時間的方法並與實驗作出了驗證。相信往後在微觀系統下對巨觀結果的確認，與其他生物科技相關的應用將會被陸續地

提出。

致謝

我們感謝，周亞謙老師使我們對這問題引起興趣、提供最重要的基本資料與器材，並給我們介紹了洪在明老師、杜其永老師與曾喬毓學姊，使我們在理論方面有了進一步的認識，如在較大之限制區域寬度的情形下的分析等。要特別感謝吳偉達學長在器材與程式方面的幫助，特別是labview與影片剪輯程式方面的傳承，沒有這些先前的佈置與設計我們不可能在半學期中完成這些研究。此外洪偉倫同學在Mathematica程式、林彥志與黃春慈同學在gnuplot程式方面也給予了不少幫助。最後要感謝之前為我們鋪路進行類似實驗的學長姊，與這段時間以來與我們討論過的所有人員。

[1]K. H. Meyer, G. Susich, and E. Valko, *Kolloid Z.* **59**, 208(1932)

[2]W.Kuhn, *Kolloid Z.* **68**, 2(1934)

[3]S. W. P. Turner, M. Cabodi, and H. G. Craighead, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 12 (2002)

[4]S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.* **15**, 1-87 (1943)

[5]吳偉達、許秀娟、林心家、曾喬毓和洪在明，*物理雙月刊*(二十八捲三期)2006年6月。

[6]P. de Gennes, *Scaling concepts in polymer Physics*(Cornell University Press, Ithaca, NY, 1979). 見P.38與其後幾頁的討論。

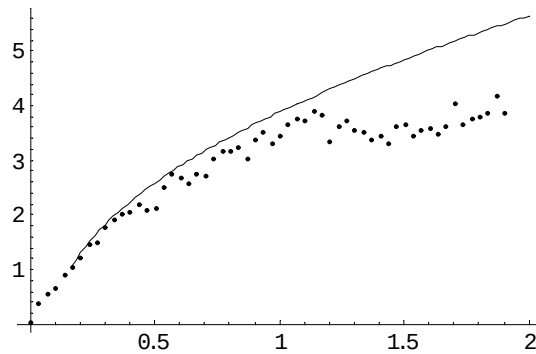
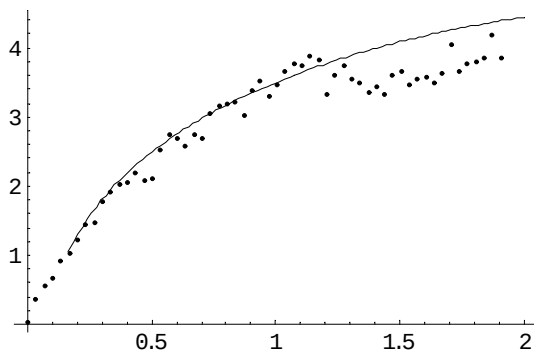
[7]這個現象是吳偉達、林心家與許秀娟學姊首先指出的，他們發現隨著頻率振幅愈

來愈高鑰匙鍊的震動情形會有三個階段。當還未到臨界值時，鑰匙鍊呈現靜止，當頻率振幅夠高時鑰匙鍊會僅貼震動平台做二維平面的扭動。當頻率振幅更大時，鑰匙鍊才會像在溶液中的分子鏈在三個方向上作劇烈的震動，本實驗即是在這種狀態下進行。

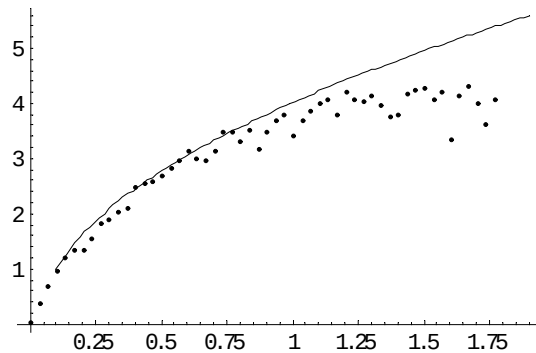
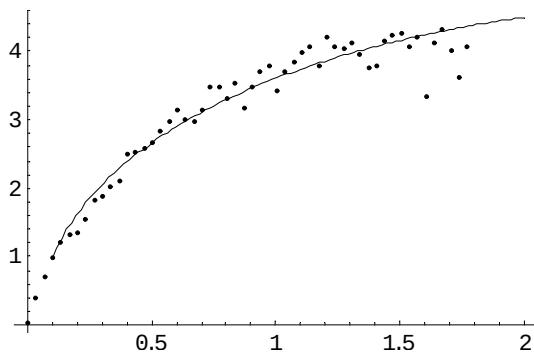
附錄：

下面為用短鏈與長鏈理論在 Mathematica 上進行對實驗結果的 fit 圖，離散點代表實驗結果，實線為理論的 fit。圖中橫軸均為時間(s)，縱軸為 L_1 (cm)，每一列左邊為短鏈理論的結果，右邊為長鏈理論的結果。

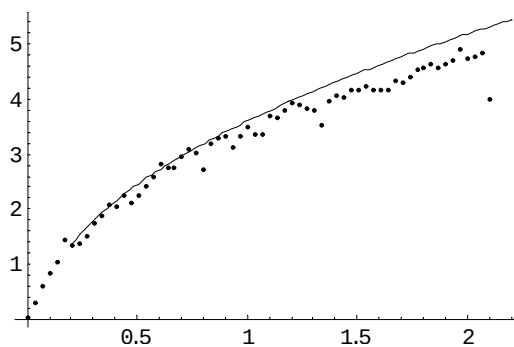
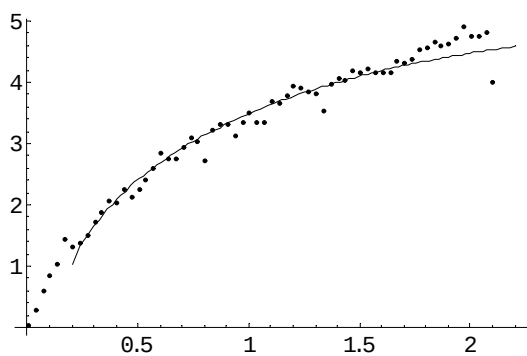
$w = 0.45\text{cm}$



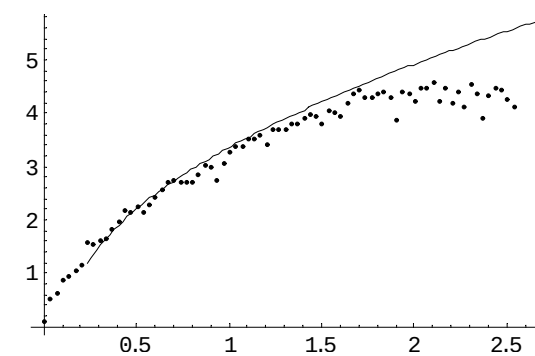
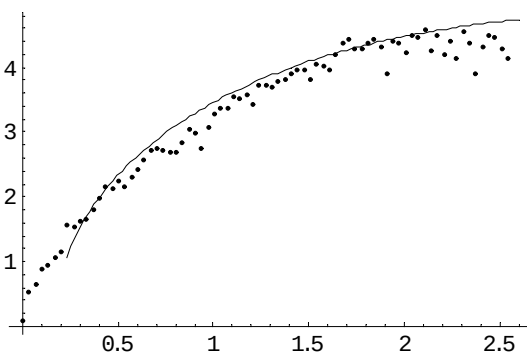
$w = 0.50\text{cm}$



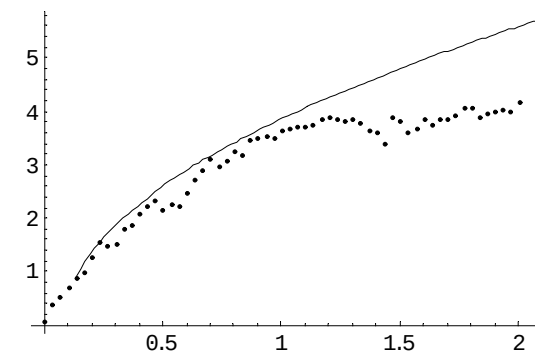
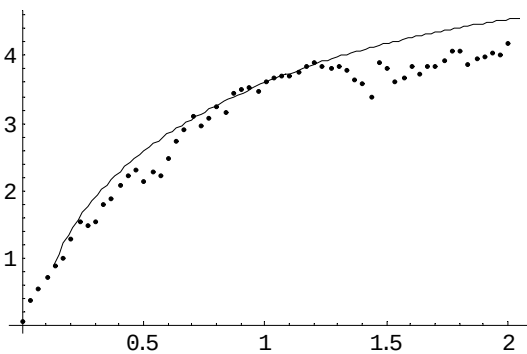
$w = 0.55\text{cm}$



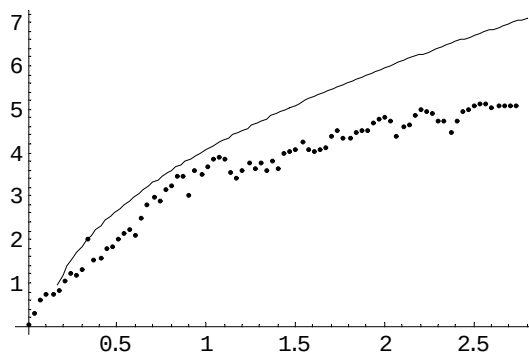
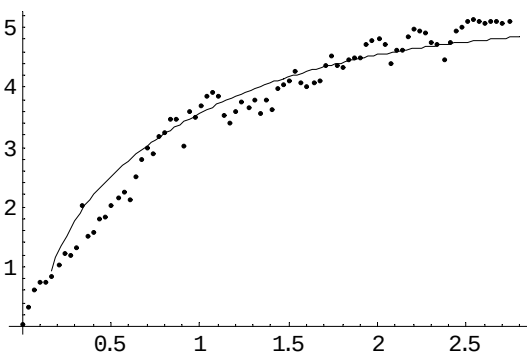
$w = 0.60\text{cm}$



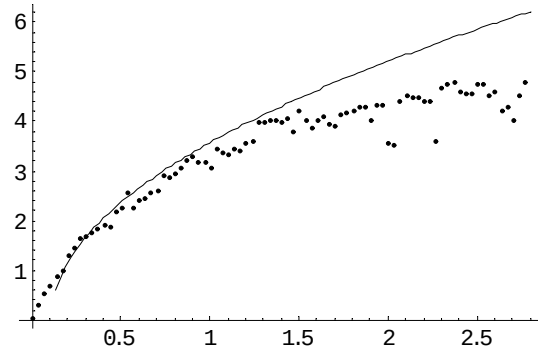
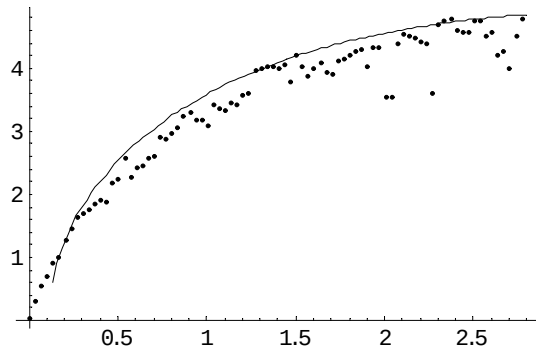
$w = 0.65\text{cm}$



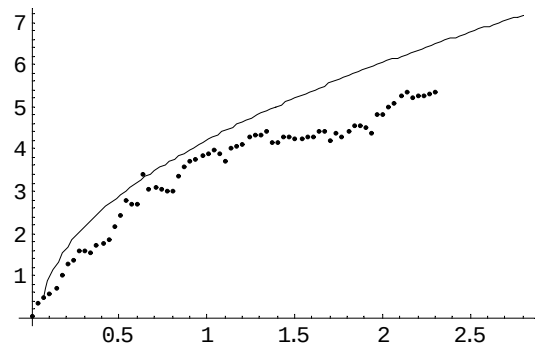
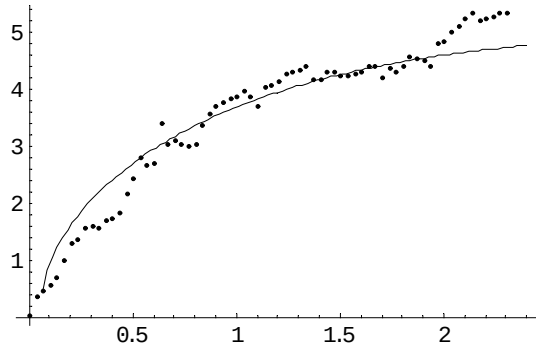
$w = 0.70\text{cm}$



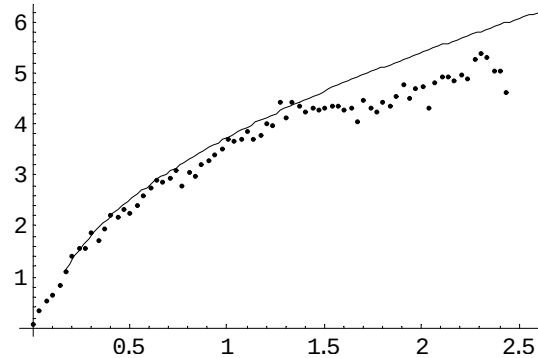
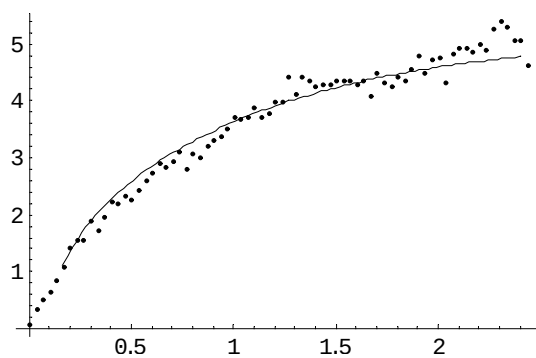
$w = 0.75\text{cm}$



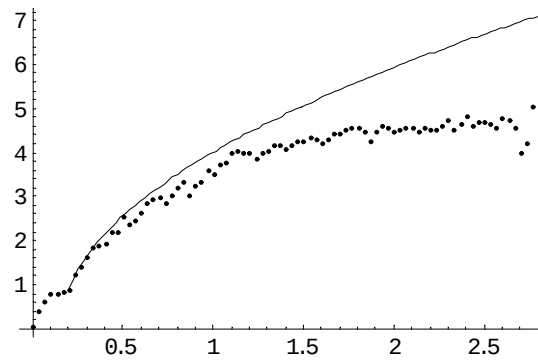
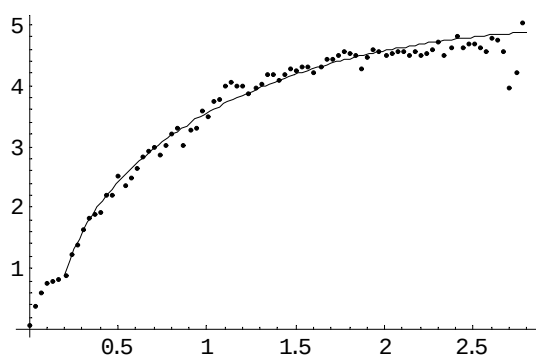
$w = 0.80\text{cm}$



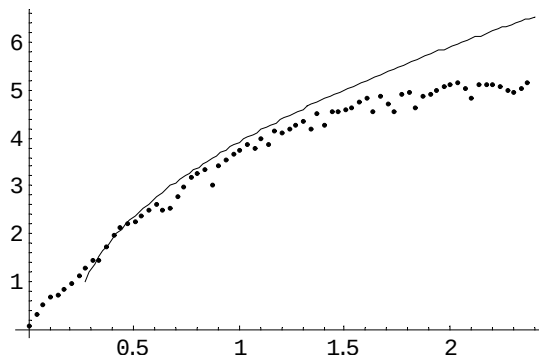
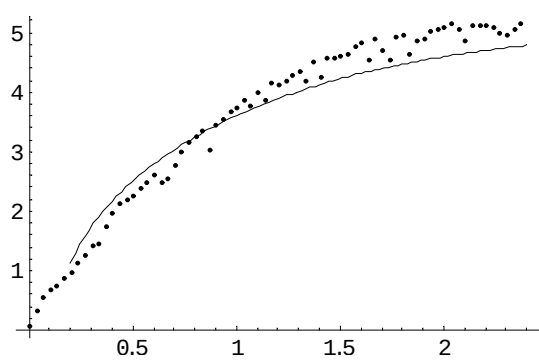
$w = 0.85\text{cm}$



$w = 0.90\text{cm}$



$w = 0.95\text{cm}$



$w = 0.100\text{cm}$

