

БРОУНОВСКИЕ МОТОРЫ В НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ: КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА

*В. М. Розенбаум**

*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины
03164, Киев, Украина*

Поступила в редакцию 3 июля 2009 г.

Броуновские моторы классифицированы на основе разложения их скорости по обратному коэффициенту трения. Два основных класса моторов (с дихотомными флуктуациями однородной силы и периодической потенциальной энергии) характеризуются различными аналитическими зависимостями их средней скорости от коэффициентов пространственной и временной асимметрии, а также различными адиабатическими пределами. Конкуренция пространственной и временной асимметрии приводит к наличию точек остановки. Переход через эти точки может осуществляться при варьировании коэффициентов асимметрии, температуры и других параметров мотора, что может использоваться, например, для сегрегации наночастиц. Предложенная классификация выделяет новый тип моторов, основанных на синхронных флуктуациях симметричного потенциала и приложенной однородной силы. В качестве примера этого типа моторов рассмотрен приповерхностный мотор, двумерное движение которого (параллельно и перпендикулярно плоскости подложки) возникает благодаря флуктуациям наклонной к поверхности внешней силы.

1. ВВЕДЕНИЕ

Неравновесные флуктуации характеристик наночастиц, вызванные их химическими реакциями или какими-либо внешними процессами, могут инициировать направленное движение таких частиц вдоль границы раздела фаз. Многообразные явления этого рода широко обсуждаются в литературе и описываются моделями различного уровня общности и сложности [1, 2]. Исследования в данной области стимулируются необходимостью объяснить рабочие механизмы белковых моторов [3, 4] и ионных насосов [5], выполняющих различные физиологические функции. Кроме того, развитие теории таких наноразмерных устройств требуется для разработки искусственных молекулярных [6] и наноразмерных [7] механизмов, движением которых можно управлять путем подвода к ним энергии и информации.

Возникновение направленного движения возможно только в тех системах, в которых присутствует пространственная асимметрия. Для сложных многочастичных систем такая асимметрия может быть обусловлена наличием на поверхности, вдоль которой движется молекулярный мотор,

малых неупорядоченных областей (например, замороженных дефектов или участков с нарушенной периодичностью [8, 9]). Учет межчастичных взаимодействий также вносит асимметрию в систему благодаря динамической конкуренции между внутренними длинами движущегося объекта и подложки [10]. При низких концентрациях движущихся частиц, когда взаимодействиями между ними можно пренебречь или же когда рассматривается движение центра масс ансамбля частиц в эффективном потенциале, вполне оправдано использование одночастичного приближения. Оно существенно упрощает классификацию механизмов направленного движения.

В рамках одночастичного описания существуют два основных класса броуновских моторов, различающиеся характером неравновесных флуктуаций (см. ниже рис. 1). Первый класс предполагает флуктуации приложенной силы (rocking ratchet), которая в сочетании со стационарным периодическим потенциальным рельефом вызывает направленное движение частиц при наличии временной асимметрии флуктуаций и/или асимметрии потенциального рельефа [11–13]. Конкуренция пространственной и временной асимметрии, а также наличие других

*E-mail: vrozen@isc.gov.ua, vik-roz@mail.ru

факторов (например, постоянной силы) приводит к возникновению точек остановки мотора, при прохождении через которые скорость изменяет знак. Это явление широко используется для сегрегации наночастиц [1, 2]. Численное моделирование точек остановки, выполненное в адиабатическом пределе флуктуаций приложенной силы, широко представлено в литературе [14, 15].

Второй класс моторов функционирует за счет флуктуаций самого периодического потенциального рельефа при условии, что он пространственно-асимметричен (flashing ratchet) [16–18]. Для этого класса моторов обычно рассматривался случай симметричных дихотомных флуктуаций потенциала, в котором точки остановки отсутствуют. Характеристики движения двух упомянутых классов моторов различаются вследствие того, что в первом из них отсутствует периодичность полной потенциальной энергии, а во втором она сохраняется. В случае направленного вращательного движения различия между двумя классами исчезают благодаря периодичности угловой координаты [19].

Наряду с распространенными моделями броуновских моторов, эффективно функционирующих при низких температурах, существует множество систем (в частности, дипольные фотомоторы [20]), в которых отношение амплитуды пространственного изменения потенциальной энергии к тепловой энергии является малым параметром. Для таких систем возможно низкоэнергетическое разложение уравнения Смолуховского с зависящей от времени и периодической по координате потенциальной энергией. Получаемое в результате аналитическое решение позволяет исследовать особенности действия моторов с детерминистическими и стохастическими флуктуациями потенциальной энергии в широком интервале флуктуационных частот [21].

В данной статье рассматривается более общий случай, в котором периодической функцией координаты является не потенциальная энергия $U(x, t)$, а соответствующая ей сила $F(x, t) = -\partial U(x, t)/\partial x$. Благодаря такому обобщению низкоэнергетическое разложение фурье-преобразованного уравнения Смолуховского приводит к общему, не зависящему от типа флуктуаций, выражению для скорости мотора (разд. 2). Далее мы конкретизируем для двух основных классов броуновских моторов выражения, описывающие в явном виде дихотомные изменения приложенной силы со временем, и получаем различные зависимости средних скоростей от коэффициентов пространственной и временной асимметрии, а также различные адиабатические

пределы (разд. 2.1 и 2.2). В рамках этого подхода удалось также рассмотреть более сложный тип флуктуаций — синхронные флуктуации приложенной однородной силы и периодической составляющей потенциальной энергии (разд. 2.3). Роль таких синхронных флуктуаций проиллюстрирована на примере приповерхностного двумерного мотора, двигающегося параллельно и перпендикулярно плоскости полярной подложки (разд. 3).

2. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ МОТОРОВ

Одномерная стохастическая динамика броуновской частицы в вязкой среде характеризуется функцией $x(t)$, удовлетворяющей уравнению

$$m\ddot{x} + \zeta\dot{x} = F(x, t) + \xi(t), \quad (1)$$

где m — масса частицы, ζ — коэффициент трения, $F(x, t) = -\partial U(x, t)/\partial x$ — пространственно-периодическая (с периодом L) и зависящая от времени приложенная сила ($F(x + L, t) = F(x, t)$), соответствующая потенциальной энергии $U(x, t)$. Тепловые флуктуации моделируются с помощью гауссовского белого шума $\xi(t)$, который задается соотношениями

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta(t - t') \quad (2)$$

(k_B — постоянная Больцмана, T — равновесная абсолютная температура). Для малых частиц в достаточно вязкой среде инерционный член $m\ddot{x}$ может быть опущен. Тогда статистическое описание движения броуновской частицы может быть проведено с помощью функции распределения $\rho(x, t)$, удовлетворяющей уравнению Смолуховского [22]

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} J(x, t), \quad (3)$$

$$J(x, t) = \frac{1}{\zeta} \left[F(x, t) \rho(x, t) - k_B T \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, t) \right]$$

и условию нормировки

$$\int_0^L \rho(x, t) dx = 1.$$

Нас интересует скорость направленного движения частицы, выражающаяся через поток $J(x, t)$:

$$v(t) = \int_0^L dx J(x, t), \quad (4)$$

а также ее среднее значение, которое определяется типом временной зависимости $F(x, t)$ или $U(x, t)$.

Благодаря периодичности функции $F(x, t)$ по координате x можно осуществить фурье-преобразование силы и функции распределения установившегося процесса:

$$f(x, t) = \sum_q f_q(t) \exp(ik_q x), \quad k_q = (2\pi/L)q, \quad (5)$$

где q — целое число, а $f(x + L, t) = f(x, t)$ — произвольная функция координаты и времени. Тогда дифференциальное уравнение (3) можно представить в интегральной форме:

$$\rho_q(t) = L^{-1} \delta_{q,0} - \zeta^{-1} k_q \exp(-Dk_q^2 t) \times \sum_{q'=-\infty}^t \int_{-\infty}^t dt' F_{q'}(t') \rho_{q-q'}(t') \exp(Dk_q^2 t'), \quad (6)$$

где $D = k_B T / \zeta$ — коэффициент диффузии, $\delta_{q,0} = 1$ при $q = 0$, и $\delta_{q,0} = 0$ при $q \neq 0$. В качестве начального момента времени в уравнении (6) принято $t = -\infty$, чтобы исключить влияние переходных процессов на получаемые результаты. Это позволяет выразить искомую скорость направленного движения частицы через поток $J(x, t)$ и представить результат в следующем виде:

$$v(t) = \int_0^L dx J(x, t) = \zeta^{-1} L \sum_q F_q(t) \rho_{-q}(t). \quad (7)$$

Итерационное решение уравнения (6) в виде степенного ряда по параметру ζ^{-1} и его подстановка в выражение (7) дает общее выражение для скорости:

$$v(t) = \zeta^{-1} F_0(t) + \sum_{n=1}^{\infty} i^n \zeta^{-n-1} \times \sum_{q_1, \dots, q_n} k_{q_1} k_{q_1+q_2} \dots k_{q_1+q_2+\dots+q_n} \times \int_0^{\infty} d\tau_1 \int_0^{\infty} d\tau_2 \dots \int_0^{\infty} d\tau_n F_{q_1}(t) \times F_{q_2}(t - \tau_1) \dots F_{q_n}(t - \tau_1 - \dots - \tau_{n-1}) \times F_{-q_1-q_2-\dots-q_n}(t - \tau_1 - \dots - \tau_{n-1} - \tau_n) \times \exp(-Dk_{q_1}^2 \tau_1 - Dk_{q_1+q_2}^2 \tau_2 - \dots - Dk_{q_1+q_2+\dots+q_n}^2 \tau_n). \quad (8)$$

Если сила периодически изменяется также по времени, $F(x, t + \tau) = F(x, t)$, можно перейти к частотным фурье-компонентам

$$F_q(t) = \sum_j F_{qj} \exp(-i\omega_j t), \quad (9)$$

где $\omega_j = (2\pi/\tau)j$, j обозначает целые числа. Тогда соотношение (8) принимает вид

$$v_j = \zeta^{-1} F_{0j} + \sum_{n=1}^{\infty} i^n \zeta^{-n-1} \sum_{q_1 j_1 \dots q_n j_n} \frac{k_{q_1} \dots k_{q_1+\dots+q_n} F_{q_1 j_1} \dots F_{q_n j_n} F_{-q_1-\dots-q_n, -j_1-\dots-j_n}}{(i\omega_{j_1-j} + Dk_{q_1}^2) \dots (i\omega_{j_1+\dots+j_n-j} + Dk_{q_1+\dots+q_n}^2)}. \quad (10)$$

В теории броуновских моторов оперируют усредненной по времени скоростью направленного движения, которая для периодических процессов совпадает с фурье-компонентой v_0 при $j = 0$. Вклад $\zeta^{-1} F_{00}$ является тривиальным: он описывает направленное движение частицы в вязкой среде под действием стационарной и однородной приложенной силы F_{00} . Представляет интерес возникновение направленного движения, которое обусловлено временными флуктуациями приложенной силы и описывается вкладами с $n > 1$. Если скорость такого движения противоположна скорости $\zeta^{-1} F_{00}$ по направлению, то сила F_{00} приобретает смысл силы нагрузки, против которой броуновский мотор совершает полезную работу.

Обратим внимание на то, что члены степенных

рядов (8) и (10) по параметру ζ^{-1} содержат размерный множитель $\zeta^{-1} F$ и безразмерный множитель $U/(k_B T + \zeta L^2/\tau)$ в n -й степени (U — характерная энергия потенциального рельефа, соответствующего силовому полю F). Поэтому в низкоэнергетическом приближении, т. е. при $U \ll k_B T + \zeta L^2/\tau$, можно ограничиться рассмотрением первых не исчезающих членов этих степенных рядов и получить аналитические выражения для скорости направленного движения во всем диапазоне временных или частотных характеристик флуктуирующей силы $F(x, t)$.

Наиболее важными для конкретных приложений и удобными для описания являются дихотомные изменения потенциальной энергии, для которых временная зависимость $U(x, t)$ задается соотношением

$$U(x, t) = u(x) + \sigma(t)w(x), \quad \sigma(t) = \pm 1. \quad (11)$$

Функция времени $\sigma(t)$ принимает только два дискретных значения, что соответствует двум состояниям, обозначаемым индексами «+» и «-», с потенциальной энергией $U_{\pm}(x) = u(x) \pm w(x)$. Различают два типа дихотомных процессов — детерминистические периодические и стохастические. Детерминистические процессы характеризуются временами жизни τ_+ и τ_- состояний, а сумма этих времен определяет период τ процесса. Стохастические (марковские) процессы также определяются временной зависимостью потенциальной энергии (11), в которой функция $\sigma(t)$ является случайной переменной [23]. Основными характеристиками процессов этого типа являются скорости γ_+ и γ_- прямого и обратного переходов между состояниями $\sigma = 1$ и $\sigma = -1$. Соответственно определяются средние времена жизни состояний $\tau_{\pm} = \gamma_{\pm}^{-1}$ и средняя частота флуктуаций

$$\gamma \equiv \tau^{-1} = \frac{\gamma_+ \gamma_-}{\gamma_+ + \gamma_-}.$$

Обычно при описании марковского дихотомного процесса вводят функцию распределения для каждого состояния $\rho_{\pm}(x, t)$, которая удовлетворяет уравнению Смолуховского (3) с дополнительным слагаемым $-\gamma_{\pm} \rho_{\pm}(x, t) + \gamma_{\mp} \rho_{\mp}(x, t)$, описывающим источники и стоки (см., например, работы [23, 24]). В качестве альтернативного подхода можно задавать временные зависимости корреляторов случайных величин $\sigma(t)$. Этот способ удобен при разложении искомым величин по малым параметрам, когда возникает ограниченное число корреляционных функций. Далее рассмотрим важные частные случаи дихотомных флуктуаций потенциальной энергии, приводящие к принципиально различной динамике броуновских моторов.

2.1. Флуктуирующая однородная сила

Флуктуации силы $F(x, t) = -\partial U(x, t)/\partial x$ записываются в виде

$$F(x, t) = -V'(x) + Fs(t), \tag{12}$$

где $V(x)$ — периодическая функция с периодом L , штрих обозначает производную по координате, а среднее значение $s(t)$ равно нулю (рис. 1а). Для дихотомных флуктуаций полагаем, что в состояниях со средними временами жизни $\tau_+ = \gamma_+^{-1}$ и $\tau_- = \gamma_-^{-1}$ функция $s(t)$ принимает значения $1 - \varepsilon$ и $-1 - \varepsilon$, где

$$\varepsilon \equiv \langle \sigma(t) \rangle = \frac{\tau_+ - \tau_-}{\tau_+ + \tau_-} = \frac{\gamma_- - \gamma_+}{\gamma_+ + \gamma_-} \tag{13}$$

— параметр временной асимметрии флуктуаций, а функция $\sigma(t) = \pm 1$ связана с $s(t)$ соотношением

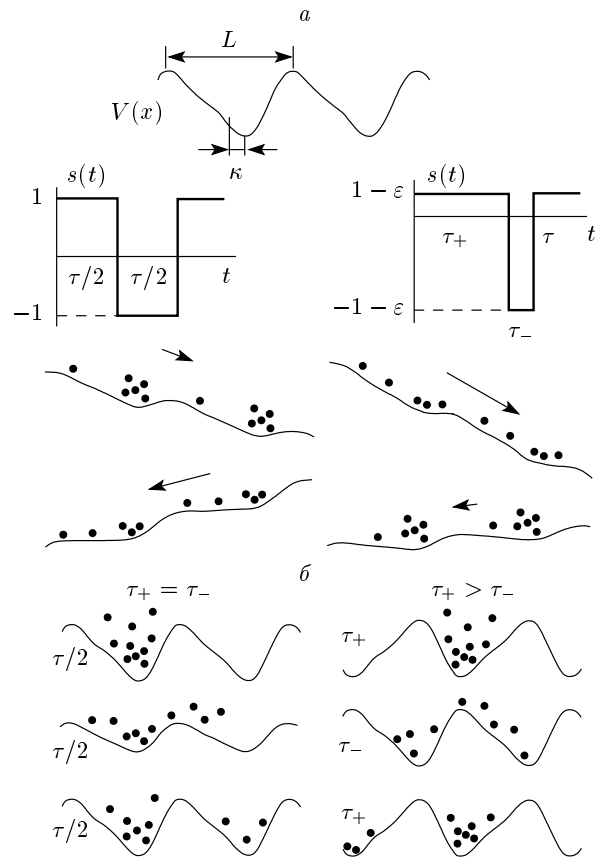


Рис. 1. Два основных класса броуновских моторов с флуктуирующей однородной силой, соответствующей потенциальной энергии $U(x, t) = V(x) - Fxs(t)$ (а) и флуктуирующей периодической потенциальной энергией $U(x, t) = V(x)[u + w\sigma(t)]$ (б). Для обоих классов $\sigma(t) = \varepsilon + s(t) = \pm 1$, где $\langle s(t) \rangle = 0$. Конкуренция пространственной и временной асимметрии потенциальной энергии, характеризующейся соответственно параметрами κ и ε , по-разному влияет на величину и направление скорости: $\langle v \rangle_r = \kappa \Phi_{r\kappa} + \varepsilon \Phi_{r\varepsilon}$ для первого класса и $\langle v \rangle_f = \kappa (\Phi_{f\kappa} + \varepsilon \Phi_{f\varepsilon})$ для второго класса (Φ — различные функции параметров мотора). Симметричные ($\varepsilon = 0$) и асимметричные ($\varepsilon \neq 0$) флуктуации силы приводят к движению в противоположных направлениях (ср. левые и правые части рисунков)

$\sigma(t) = \varepsilon + s(t)$. При такой параметризации функции $u(x)$ и $w(x)$, входящие в соотношение (11), определяются равенствами $u(x) = V(x) + \varepsilon Fx$ и $w(x) = -Fx$.

Рисунок 1а иллюстрирует механизм работы броуновского мотора с флуктуирующей однородной силой. Симметричные флуктуации силы ($\varepsilon = 0$) наклоняют периодический потенциальный рельеф вправо и влево на одинаковые углы. При этом асимметрия

этого рельефа ($\kappa \neq 0$) приводит к тому, что при движении направо частице приходится преодолевать более высокие потенциальные барьеры, чем при движении налево (см. левую часть рис. 1а). Асимметричные флуктуации силы ($\varepsilon \neq 0$) наклоняют периодический потенциальный рельеф на разные углы, что приводит к движению в направлении большего наклона (см. правую часть рис. 1а). Таким образом, направление движения, определяемое асимметрией рельефа, можно обратить, введя ненулевой коэффициент временной асимметрии.

Если рассматривается стохастический марковский дихотомный процесс, то первые корреляционные функции случайной величины $s(t)$, необходимые для вычисления средней скорости в выражении (8), принимают вид [21]

$$\begin{aligned} \langle s(t) \rangle &= 0, \\ \langle s(t)s(t') \rangle &= (1 - \varepsilon^2) \times \\ &\times \exp[-\Gamma(t - t')], \quad t > t', \\ \langle s(t)s(t')s(t'') \rangle &= -2\varepsilon(1 - \varepsilon^2) \times \\ &\times \exp[-\Gamma(t - t'')], \quad t > t' > t'', \end{aligned} \quad (14)$$

где $\Gamma \equiv \gamma_+ + \gamma_-$. В результате первый исчезающий член усредненного разложения (8) соответствует $n = 4$ и определяется соотношением

$$\begin{aligned} \langle v \rangle_r &= -(1 - \varepsilon^2)\beta^5 D^2 F^2 \left\{ i \sum_{qq'} k_{q'} V_q V_{q'} V_{-q-q'} \times \right. \\ &\times \left[\frac{2}{\Gamma + Dk_{q+q'}^2} + \frac{Dk_q k_{q+q'}}{(\Gamma + Dk_q^2)(\Gamma + Dk_{q+q'}^2)} \right] + \\ &\left. + 2\varepsilon F \sum_q \frac{Dk_q^2}{(\Gamma + Dk_q^2)^2} |V_q|^2 \right\}. \end{aligned} \quad (15)$$

В теории броуновских моторов широко используется асимметричный потенциальный профиль, представляющий собой сумму двух синусоид, одна из которых характеризуется вдвое большим периодом, чем другая [1, 2]:

$$\varphi(x) = \sin(2\pi x/L) + \kappa \sin(4\pi x/L). \quad (16)$$

Такой профиль хорошо аппроксимирует пилообразный потенциал при $\kappa = 1/4$ и одновременно имеет нормальные экстремумы без скачка первых производных, как в случае часто используемого пилообразного потенциала. С другой стороны, первые две гармоники, представленные формулой (16), являются первыми членами разложения произвольной периодической функции в ряд Фурье и потому могут

служить хорошим приближением для потенциалов, создаваемых кристаллической полярной подложкой. Подставив в выражение (15) фурье-компоненты потенциальной энергии $V(x) = V\varphi(x)$, которые отличны от нуля только при $q = \pm 1, \pm 2$, и выполнив все суммирования, можно получить явное выражение для средней скорости:

$$\begin{aligned} \langle v \rangle_r &= -v_0 \frac{1 - \varepsilon^2}{2\pi} f^2 \left\{ \frac{3\kappa}{8(1 + 4Z)^2(1 + Z)} + \right. \\ &\left. + \frac{\varepsilon f}{2\pi} \left[\frac{1}{(1 + 4Z)^2} + \frac{\kappa^2}{4(1 + Z)^2} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (17)$$

где

$$v_0 = \frac{D}{L} (\beta V)^5, \quad f = \frac{FL}{V}, \quad Z = \frac{\Gamma L^2}{(4\pi)^2 D}.$$

Соотношение (17) позволяет сделать вывод о том, что скорость мотора с флуктуирующей однородной силой может быть представлена в виде $\langle v \rangle_r = \kappa \Phi_{r\kappa} + \varepsilon \Phi_{r\varepsilon}$, где Φ — различные функции параметров мотора, и, таким образом, в возникновении направленного движения участвует как пространственная, так и временная асимметрия. Конкуренция этих видов асимметрии порождает точки остановки ($\langle v \rangle_r = 0$), переход через которые можно осуществить путем варьирования коэффициентов асимметрии, температуры и других параметров мотора.

Из соотношений (15) и (17) следует также, что в адиабатическом пределе при $\Gamma \rightarrow 0$ средняя скорость в общем случае не равна нулю. Рисунок 2а иллюстрирует зависимости средней скорости от комбинированного параметра $Z = \beta\zeta\Gamma L^2/(4\pi)^2$ при различных значениях коэффициентов асимметрии. Видно, что направленное движение возможно и в тех случаях, когда присутствует только пространственная (кривая 1) или только временная (кривая 2) асимметрия. При определенных значениях параметров κ и ε возникает точка остановки (кривая 3), которая может быть смещена в начало координат (кривая 4).

2.2. Флуктуирующая потенциальная энергия

Дихотомные флуктуации потенциальной энергии задаются соотношением (11), в которое входят периодические функции $u(x)$ и $w(x)$. На рис. 1б показан механизм работы броуновского мотора с флуктуирующей периодической потенциальной энергией. В случае симметричных временных флуктуаций

($\varepsilon = 0$) направленное движение возникает из-за того, что в состоянии с меньшей амплитудой асимметричного потенциального рельефа облегчены переходы частицы через потенциальный барьер, находящийся ближе к минимуму потенциальной ямы (см. левую часть рис. 1б). Напротив, в случае асимметричных временных флуктуаций ($\varepsilon \neq 0$) и флуктуирующей по знаку потенциальной энергии ($u(x) = 0$) направленное движение возникает исключительно за счет различия времен жизни состояний дихотомного процесса, т. е. временной асимметрии. В достаточно долгоживущем состоянии термодинамически оправдана локализация частицы вблизи минимума потенциальной ямы, а в короткоживущем преобладает кинетический эффект быстрого спуска частицы по крутому участку потенциального рельефа (см. правую часть рис. 1б). При этом направление движения противоположно тому, которое реализуется при $\varepsilon = 0$ и $u(x) \neq 0$.

Подставляя в разложение (8) соотношения $F_q(t) = -ik_q[u_q + \sigma(t)w_q]$ и $\sigma(t) = \varepsilon + s(t)$ и проводя усреднение с использованием корреляционных функций (14), можно убедиться, что первый исчезающий член соответствует $n = 2$ и принимает вид [21]

$$\langle v \rangle_f = i\beta^3 D(1 - \varepsilon^2)\Gamma \times \sum_{qq'} \frac{Dk_q k_{q+q'} u_{q'} - \varepsilon \Gamma w_{q'}}{(\Gamma + Dk_q^2)(\Gamma + Dk_{q+q'}^2)} k_{q'} w_q w_{-q-q'}. \quad (18)$$

Выбирая потенциальную энергию в виде суммы двух синусоид, а именно $u(x) = u\varphi(x)$ и $w(x) = w\varphi(x)$, где $\varphi(x)$ определяется формулой (16), получаем

$$\langle v \rangle_f = 6\pi v_0 \kappa (1 - \varepsilon^2) Z \frac{1 + 2(1 + \varepsilon \tilde{w})Z}{(1 + 4Z)^2(1 + Z)}, \quad (19)$$

где

$$v_0 = \frac{D}{L} \beta^3 u w^2, \quad \tilde{w} = \frac{w}{u}, \quad Z = \frac{\Gamma L^2}{(4\pi)^2 D}.$$

Из этого соотношения следует, что скорость мотора с флуктуирующей периодической потенциальной энергией может быть записана в виде $\langle v \rangle_f = \kappa(\Phi_{f\kappa} + \varepsilon\Phi_{f\varepsilon})$. В отличие от случая флуктуирующей однородной силы, в симметричном потенциале с $\kappa = 0$ направленное движение не возникает даже при наличии временной асимметрии ($\varepsilon \neq 0$). Кроме того, скорость мотора характеризуется нулевым адиабатическим пределом при $\Gamma \rightarrow 0$. При $\varepsilon \tilde{w} < -1$ существует точка остановки с $Z_0 = -[2(1 + \varepsilon \tilde{w})]^{-1}$.

Таким образом, при варьировании значений коэффициента временной асимметрии, температуры и других параметров мотора можно обращать направление движения.

Рисунок 2б иллюстрирует зависимости средней скорости от комбинированного параметра $Z = \beta\zeta\Gamma L^2/(4\pi)^2$ при различных значениях коэффициента временной асимметрии. Видно, что при $Z = 0$ всегда имеет место равенство $\langle v \rangle_f = 0$, а при $\varepsilon \neq 0$ имеется точка остановки, по обе стороны от которой направления движения противоположны (кривые 2 и 3).

2.3. Синхронные флуктуации периодического потенциала и однородной силы

Определим временную зависимость потенциальной энергии:

$$U(x, t) = u(x) + \sigma(t)w(x) - Fx[\sigma(t) - \varepsilon], \quad (20)$$

где $u(x)$ и $w(x)$ — периодические функции, среднее значение функции $\sigma(t) = \pm 1$ задается формулой (13), а ее связь с корреляционными функциями (14) выражается как $\sigma(t) = \varepsilon + s(t)$. Из уравнения (20) следует, что флуктуации однородной силы имеют нулевое среднее значение и совершаются синхронно с флуктуациями потенциального рельефа. Подстановка соотношения (20) в разложение (8) и усреднение с использованием уравнения (14) приводят к следующему результату:

$$\langle v \rangle_{r-f} = \langle v \rangle_f - 2\beta^3 D^2(1 - \varepsilon^2)F \times \sum_{qq'} \frac{k_q^2}{\Gamma + Dk_q^2} \left(u_q w_{-q} + \varepsilon \Gamma \frac{|w_q|^2}{\Gamma + Dk_q^2} \right). \quad (21)$$

Здесь вклад $\langle v \rangle_f$, обусловленный флуктуациями периодической составляющей потенциальной энергии, определяется формулой (18) и стремится к нулю в адиабатическом пределе $\Gamma \rightarrow 0$. Соответственно, при $\Gamma \rightarrow 0$ предельное выражение (21) значительно упрощается:

$$\langle v \rangle_{r-f} = -2(1 - \varepsilon^2)\beta^3 DF \sum_q u_q w_{-q}. \quad (22)$$

Периодическую составляющую потенциальной энергии запишем, как и ранее, в виде $u(x) = u\varphi(x)$, $w(x) = w\varphi(x)$, где $\varphi(x)$ определяется формулой (16). Тогда выражение для средней скорости принимает вид

$$\langle v \rangle_{r-f} = v_0(1 - \varepsilon^2) \left\{ 6\pi\kappa Z \frac{1 + 2(1 + \varepsilon\tilde{w})Z}{(1 + 4Z)^2(1 + Z)} - f \left[\frac{1 + 4(1 + \varepsilon\tilde{w})Z}{(1 + 4Z)^2} + \kappa^2 \frac{1 + (1 + \varepsilon\tilde{w})Z}{(1 + Z)^2} \right] \right\}, \quad (23)$$

где

$$v_0 = \frac{D}{L} \beta^3 u w^2, \quad \tilde{w} = \frac{w}{u}, \quad f = \frac{FL}{w}, \quad Z = \frac{\Gamma L^2}{(4\pi)^2 D}.$$

Из выражения (23) следует важный вывод: вклад флуктуаций потенциальной энергии (первое слагаемое в фигурных скобках) может обращаться в нуль не только в адиабатическом пределе ($z \rightarrow 0$), но и в отсутствие пространственной асимметрии ($\kappa = 0$). Следовательно, направленное движение при $\kappa = 0$ обусловлено исключительно синхронными флуктуациями потенциала и силы (второе слагаемое в фигурных скобках), и для его возникновения не требуется временной асимметрии ($\varepsilon = 0$). Получается, что при $\kappa = \varepsilon = 0$ направление движения определяется механизмом синхронизации обеих флуктуаций. Зависимости $\langle v \rangle_{r-f}$ от Z при различных значениях параметров представлены на рис. 2в. Наличие двух точек остановки (кривая 2) представляет собой интересную особенность рассматриваемого типа моторов.

3. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Средняя скорость броуновской частицы, представленная в виде ряда по обратному коэффициенту трения, выражается через формальное решение уравнения Смолуховского с пространственно-периодической и зависящей от времени приложенной силой $F(x, t)$. В низкоэнергетическом приближении ($U \ll k_B T + \zeta L^2/\tau$) основной вклад в величину скорости определяется первым неисчезающим членом такого ряда; его усреднение по флуктуациям силы различного типа позволяет получить компактные аналитические выражения для всего диапазона временных или частотных характеристик этих флуктуаций. На основе полученных соотношений установлены свойства двух основных типов броуновских моторов, в которых флуктуируют однородная сила или периодическая потенциальная энергия. В адиабатическом пределе, когда средний период τ флуктуаций стремится к бесконечности, моторы первого типа генерируют направленное движение, тогда как скорость частиц в случае моторов второго типа обращается в нуль.

Наиболее важное различие рассматриваемых типов моторов состоит в том, что средняя скорость

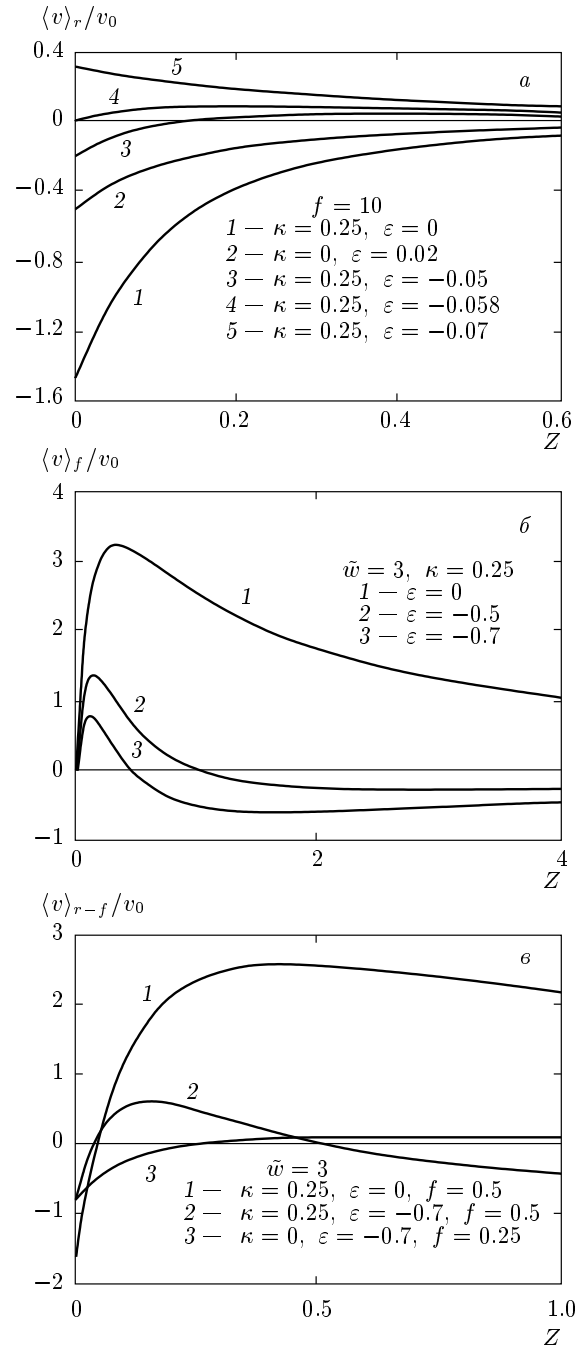


Рис. 2. Зависимости средней скорости направленного движения броуновской частицы от комбинационного параметра $Z = \beta\zeta\Gamma L^2/(4\pi)^2$, задающего температуру, коэффициент трения и суммы вероятностей переходов в единицу времени между состояниями дихотомного процесса для моторов с флуктуирующей однородной силой (а), с флуктуирующей периодической потенциальной энергией (б) и с синхронными флуктуациями периодического потенциала и однородной силы (в), вычисленные по формулам (17), (19) и (23)

частиц по-разному зависит от коэффициентов пространственной (κ) и временной (ε) асимметрии. При флуктуациях однородной силы среднюю скорость мотора можно представить в виде $\langle v \rangle_r = \kappa \Phi_{r\kappa} + \varepsilon \Phi_{r\varepsilon}$, где Φ — различные функции частот флуктуаций, коэффициента трения, температуры и параметров потенциального рельефа. Из этого представления следует, что направленное движение возникает благодаря пространственной и/или временной асимметрии. При наличии обоих видов асимметрии могут возникать точки остановки мотора ($\langle v \rangle_r = 0$), по обе стороны от которых скорость имеет противоположные знаки. Это явление можно использовать, например, для сегрегации наночастиц, поскольку направление движения зависит от температуры и других параметров системы. Анализ таких точек остановки с помощью методов численного моделирования широко представлен в литературе для случая адиабатического предела флуктуаций однородной силы [14, 15]. Низкоэнергетическое приближение, развитое в данной статье, позволило доказать существование точек остановки в общей аналитической форме для произвольных потенциальных профилей во всем диапазоне частот флуктуаций.

Принципиально новым результатом данной статьи является вывод о наличии точки остановки мотора с флуктуациями периодического потенциала. Зависимость средней скорости от параметров κ и ε имеет вид $\langle v \rangle_f = \kappa(\Phi_{f\kappa} + \varepsilon \Phi_{f\varepsilon})$. Поэтому при определенных значениях ε оказывается, что $\langle v \rangle_f = 0$, т. е. возникает точка остановки. Более детальный анализ показывает, что возможность остановки реализуется, если амплитуда флуктуаций потенциальной энергии превышает ее среднее значение. Этот эффект наиболее сильно выражен, когда флуктурует знак потенциальной энергии и направленное движение возникает исключительно за счет различия времен жизни состояний дихотомного процесса. В достаточно долгоживущем состоянии, контролируемом термодинамически, увеличивается вероятность локализации частицы вблизи минимума потенциальной ямы, а в короткоживущем состоянии преобладает кинетический эффект — частица более быстро спускается по крутому участку потенциального рельефа [21].

Используя разложение средней скорости броуновского мотора по обратному коэффициенту трения, мы предложили концепцию нового типа броуновского мотора, который является комбинацией двух описанных выше типов. Флуктуации однородной силы, протекающие синхронно с флуктуациями периодического потенциала, обуславливают некото-

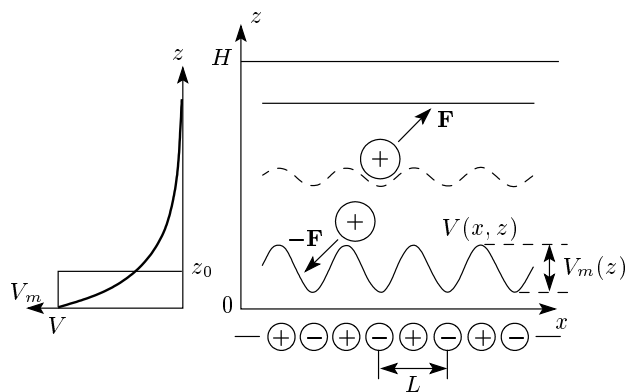


Рис. 3. Заряженная наночастица в приповерхностной вязкой среде, находящаяся в стационарном периодическом потенциале подложки $V(x, z)$ и в переменном поле флуктуирующей внешней силы $\mathbf{F} = (F_x, F_z)$. Заряды подложки порождают потенциал, амплитуда которого $V_m(z)$ убывает с увеличением расстояния до поверхности. На отрицательном полупериоде силы частица приближается к поверхности, потенциал которой тормозит продольное движение влево. На положительном полупериоде силы частица отдаляется от поверхности, что облегчает продольное движение вправо. В результате усреднения по флуктуациям силы возникает направленное движение вправо

рую поправку к средней скорости, не исчезающую в адиабатическом пределе. Эта поправка также отлична от нуля в отсутствие как пространственной асимметрии потенциального рельефа, так и временной асимметрии флуктуаций; при этом направление движения определяется механизмом синхронизации обоих видов флуктуаций. Интересно, что для рассматриваемого типа моторов существуют две точки остановки.

В качестве примера броуновского мотора с синхронными флуктуациями периодического потенциала и однородной силы рассмотрим так называемый приповерхностный двумерный мотор, движущийся параллельно и перпендикулярно плоскости полярной подложки (рис. 3). Потенциал и сила изменяются синхронно, поскольку при флуктуациях вектора силы $\mathbf{F} = (F_x, F_z)$ продольная компонента F_x увлекает частицу вдоль поверхности, а поперечная компонента F_z изменяет ее удаленность от поверхности и, соответственно, амплитуду приповерхностного потенциала.

Пусть наночастица находится в приповерхностном вязком слое толщины H под действием стационарного

нарного периодического симметричного потенциала подложки $V(x, z)$ и переменного поля флуктуирующей внешней силы $\mathbf{F}(t)$. Линейный отклик продольной компоненты скорости на продольную компоненту силы F_x можно представить как

$$v_x(z) = \mu(z)F_x, \quad (24)$$

где $\mu(z)$ — коэффициент подвижности. Скорость, усредненная по приповерхностному слою, определяется соотношением

$$v_x(F_z) = \int_0^H dz v_x(z)R(z; F_z), \quad (25)$$

где F_z — поперечная компонента силы \mathbf{F} , а $R(z; F_z)$ — нормированная функция распределения частиц в слое ($\int_0^H dz R(z; F_z) = 1$). Разлагая $R(z; F_z)$ по малым F_z , получаем

$$R(z; F_z) \approx R(z) [1 + \beta(z - \langle z \rangle_R) F_z], \quad (26)$$

$$\beta = (k_B T)^{-1}$$

и подставляем результат разложения в выражение (25) с учетом уравнения (24). Тогда продольную скорость, усредненную по рассматриваемому слою, можно записать как

$$v_x = [\langle \mu(z) \rangle_R + \beta (\langle \mu(z)z \rangle_R - \langle \mu(z) \rangle_R \langle z \rangle_R) F_z] F_x, \quad (27)$$

где

$$\langle \dots \rangle_R = \int_0^H dz \dots R(z).$$

Усредняя выражение (27) по времени при адиабатически медленных флуктуациях силы $\mathbf{F}(t)$, получаем

$$\langle v_x \rangle_\tau = \beta (\langle \mu(z)z \rangle_R - \langle \mu(z) \rangle_R \langle z \rangle_R) \langle F_x(t)F_z(t) \rangle_\tau, \quad \langle \mathbf{F}(t) \rangle = 0. \quad (28)$$

Как следует из этого соотношения, направленное движение вдоль поверхности возникает в результате синхронных флуктуаций продольной и поперечной компонент силы в периодическом и симметричном по x потенциале подложки $V(x, z)$, благодаря которому подвижность частицы определяется ее удаленностью от поверхности [22]:

$$\mu(z) = \zeta_{eff}^{-1}(z),$$

$$\zeta_{eff}(z) = \frac{\zeta}{L^2} \int_0^L dx \exp[\beta V(x, z)] \times \int_0^L dx \exp[-\beta V(x, z)]. \quad (29)$$

Для расчета средних значений $\mu(z)$ и z требуется явный вид функции распределения частиц в слое:

$$R(z) = \int_0^L dx \exp[-\beta V(x, z)] / \int_0^H dz \times \int_0^L dx \exp[-\beta V(x, z)]. \quad (30)$$

Пусть потенциал $V(x, z)$ имеет синусоидальный вид с постоянной амплитудой V и действует в пределах области $0 < z < z_0$. Тогда $\mu(z)$ и $R(z)$ определяются при $0 < z < z_0$ как

$$\mu(z) = [\zeta I_0^2(\beta V)]^{-1},$$

$$R(z) = \{[I_0(\beta V) - 1]z_0 + H\}^{-1} I_0(\beta V),$$

а при $z_0 < z < H$ как

$$\mu(z) = \zeta^{-1}, \quad R(z) = H^{-1},$$

где $I_0(\beta V)$ — функция Бесселя мнимого аргумента первого рода. Соответственно, выражение (28) принимает вид

$$\langle v_x \rangle_\tau = \frac{\beta \zeta^{-1} (I_0^2(\beta V) - 1) (H - z_0) z_0 H}{2 I_0(\beta V) [(I_0(\beta V) - 1) z_0 + H]^2} \times \langle F_x(t)F_z(t) \rangle_\tau. \quad (31)$$

Можно также ввести величину адсорбции Γ_{ad} , т. е. избыточную вероятность пребывания частицы в области действия приповерхностного потенциала по сравнению с тем случаем, когда потенциал отсутствует:

$$\Gamma_{ad} = \int_0^{z_0} dz [R(z) - H^{-1}] = \frac{[I_0(\beta V) - 1]z_0(H - z_0)}{H\{[I_0(\beta V) - 1]z_0 + H\}}. \quad (32)$$

На рис. 4 представлены температурные зависимости величин Γ_{ad} и $\langle v_x \rangle_\tau$.

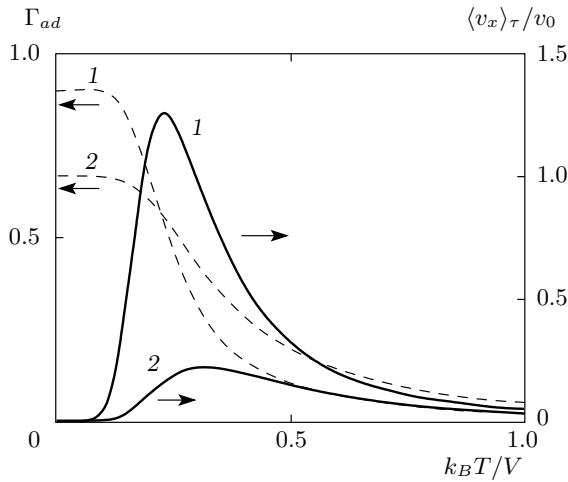


Рис. 4. Рассчитанные по формулам (31) и (32) температурные зависимости средней скорости, измеряемой в единицах $v_0 = 4L\langle F_x(t)F_z(t) \rangle_\tau / \zeta V$, и величины адсорбции Γ_{ad} для ступенчатого приповерхностного потенциала, действующего на интервале $0 < z < z_0$ при $z_0 = L$ и $H/L = 10$ (кривые 1) и $H/L = 3$ (кривые 2)

Средняя скорость $\langle v_x \rangle_\tau$ имеет максимум при температуре, которая соответствует промежуточному состоянию частицы между адсорбированным и свободным (т. е. в переходной области температурной зависимости Γ_{ad}). В этом случае на одном полуцикле силы частица прижимается к поверхности, и ее продольное движение затруднено поверхностным потенциальным рельефом, а на другом полуцикле частица удаляется от поверхности, вследствие чего испытывает меньшее влияние поверхностного потенциала и дрейфует под действием продольной компоненты силы. Можно найти количественную связь между флуктуациями приложенной силы и флуктуациями амплитуды периодического потенциала, если сопоставить высокотемпературное разложение выражения (31) с адиабатическим пределом выражения (23) при $\kappa = \varepsilon = 0$. Учитывая, что $I_0(\beta V) \approx 1 + (\beta V/2)^2$, и полагая $z_0 \ll H$, для приповерхностного мотора получаем

$$\langle v_x \rangle_\tau = (1/4)\beta^3 \zeta^{-1} V^2 z_0 \langle F_x(t) F_z(t) \rangle_\tau,$$

тогда как из выражения (23) следует

$$\langle v \rangle_{r-f} = -\beta^2 \zeta^{-1} w w F.$$

Таким образом можно установить приблизительное соотношение между флуктуациями периодического

потенциала w и поперечной компоненты силы F_z : $w \sim \beta V F_z z_0$. Дополнительный безразмерный множитель βV отражает динамический характер влияния флуктуаций поперечной компоненты силы на флуктуации амплитуды потенциальной энергии. Динамика движения частицы в направлении, перпендикулярном поверхности, зависит от функции распределения $R(z)$ и тем самым от амплитуды потенциального рельефа и температуры, что и определяет особые свойства данного мотора. Важно, что синхронизация флуктуаций периодического потенциала и продольной компоненты силы происходит посредством поперечной компоненты силы, которая флуктуирует синхронно с продольной. Другая существенная особенность приповерхностного мотора состоит в том, что он, в отличие от моторов двух основных классов, обеспечивает направленное движение даже в отсутствие пространственной асимметрии потенциала полярной подложки.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Reimann, Phys. Rep. **361**, 57 (2002).
2. P. Hänggi and F. Marchesoni, Rev. Mod. Phys. **81**, 387 (2009).
3. J. Howard, *Mechanics of Motor Proteins and the Cytoskeleton*, Sinauer Associates, Sunderland, UK (2001).
4. R. Lipowsky and S. Klumpp, Physica A **352**, 53 (2005).
5. V. M. Rozenbaum, D.-Y. Yang, S. H. Lin, and T. Y. Tsong, J. Phys. Chem. B **108**, 15880 (2004).
6. E. R. Kay, D. A. Leigh, and F. Zerbetto, Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 72 (2006).
7. K. E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation*, Wiley, New York (1992).
8. T. Harms and R. Lipowsky, Phys. Rev. Lett. **79**, 2895 (1997).
9. Y. Kafri, D. K. Lubensky, and D. R. Nelson, Biophys. J. **86**, 3373 (2004).
10. M. Porto, M. Urbakh, and J. Klafter, Phys. Rev. Lett. **84**, 6058 (2000).
11. M. O. Magnasco, Phys. Rev. Lett. **71**, 1477 (1993).
12. C. R. Doering, W. Horsthemke, and J. Riordan, Phys. Rev. Lett. **72**, 2984 (1994).

13. I. M. Sokolov, Phys. Rev. E **63**, 021107 (2001).
14. D. Dan, M. C. Mahato, and A. M. Jayannavar, Phys. Rev. E **63**, 056307 (2001).
15. B. Q. Ai, H. Z. Xie, and L. G. Liu, Eur. Phys. J. B **47**, 109 (2005).
16. R. D. Astumian and M. Bier, Phys. Rev. Lett. **72**, 1766 (1994).
17. J. Prost, J.-F. Chauwin, L. Peliti, and A. Adjari, Phys. Rev. Lett. **72**, 2652 (1994).
18. J.-F. Chauwin, A. Ajdari, and J. Prost, Europhys. Lett. **27**, 421 (1994).
19. V. M. Rozenbaum, O. Ye. Vovchenko, and T. Ye. Korochkova, Phys. Rev. E **77**, 061111 (2008).
20. M. L. Dekhtyar, A. A. Ishchenko, and V. M. Rozenbaum, J. Phys. Chem. B **110**, 20111 (2006).
21. В. М. Розенбаум, Письма в ЖЭТФ **88**, 391 (2008).
22. H. Risken, *The Fokker-Planck Equation. Methods of Solution and Applications*, Springer-Verlag, Berlin (1989).
23. C. Van der Broeck and P. Hänggi, Phys. Rev. A **30**, 2730 (1984).
24. В. М. Розенбаум, Т. Е. Корочкова, ЖЭТФ **127**, 242 (2005).