

Адиабатические броуновские моторы с учетом инерции

В. М. Розенбаум¹⁾, И. В. Шапочкина⁺¹⁾, Т. Е. Корочкова

Институт химии поверхности им. Чуйко НАН Украины, 03164 Киев, Украина

⁺ Белорусский государственный университет, 220050 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 12 сентября 2013 г.

Рассчитаны инерционные поправки к скорости дрейфа броуновской частицы для двух основных классов броуновских моторов (*ratchets*), функционирующих в адиабатическом режиме флуктуаций потенциальной энергии: 1) стационарный периодический потенциал и дихотомные флуктуации внешней силы с нулевым средним значением (*rocking ratchet*); 2) дихотомные флуктуации самого периодического потенциала (*flashing ratchet*). Показано, что, в отличие от пассивного транспорта, при котором инерционная поправка всегда уменьшает эффективные коэффициенты подвижности и диффузии, для броуновских моторов инерционные поправки могут играть конструктивную роль, увеличивая скорость дрейфа по крайней мере при высоких температурах.

DOI: 10.7868/S0370274X13210108

Диффузионные процессы играют определяющую роль в перемещении мельчайших частиц вещества или их комплексов к такому состоянию, при котором устанавливается равновесное распределение концентрации мигрирующих частиц в объеме [1]. В неравновесных условиях, когда в системе искусственно поддерживается определенный градиент концентраций или приложены внешние стационарные силы различной природы, наблюдается стационарный дрейф частиц против градиента концентраций или вдоль приложенных сил. Такой дрейф является основным механизмом прохождения частиц через биологические мембраны. Он называется пассивным транспортом [2]. В отсутствие градиентов концентраций и стационарных сил при наличии асимметричных периодических потенциалов за возникновение направленного движения частиц отвечает другой механизм. Механизм, вследствие которого такое движение может возникать под действием переменных внешних сил с нулевым средним значением (*rocking ratchet*) или за счет флуктуаций самого периодического потенциала (*flashing ratchet*) [3, 4]. По аналогии с терминологией, используемой для биологических мембран, этот транспорт называется активным [2].

Метод описания подобных процессов зависит от соотношения характерных времен системы. В диффузионном приближении самым малым временным параметром системы считается характерное время столкновений молекул среды с рассматриваемой частицей. В таком случае флуктуационная часть взаи-

модействия частицы со средой берется как гауссовый дельта-коррелированный белый шум. Тогда в предположении марковости процессов диффузионная динамика описывается уравнением Ланжевена, а зависящая от координаты x , скорости v и времени t функция распределения $\rho(x, v, t)$ удовлетворяет уравнению Крамерса [5]. Для достаточно малых частиц в вязкой среде, когда силой инерции $m\ddot{x}$ можно пренебречь по сравнению с силой трения $-\zeta\dot{x}$ и силой $-dU(x)/dx$ в потенциале $U(x)$ (где m , \ddot{x} , \dot{x} и ζ – масса, скорость, ускорение и коэффициент трения соответственно), равновесное распределение Максвелла по скоростям устанавливается достаточно быстро (за малое время $\tau_v = m/\zeta$). В результате в этом случае становится возможным сокращенное описание в терминах так называемой приведенной функции распределения $\rho(x, t)$, удовлетворяющей уравнению Смолуховского [5]. Именно такой подход используется в теории броуновских моторов, поскольку он достаточен для описания многих процессов в белковых моторах [6], ионных насосах [7] и наноразмерных механизмах [8, 9], движением которых можно управлять путем подвода к ним энергии и информации. Кроме того, в отличие от уравнения Крамерса, уравнение Смолуховского допускает ряд аналитических решений (точных и приближенных), позволивших выявить различные закономерности функционирования броуновских моторов [3, 4, 10–16].

Влияние инерционных эффектов на активный транспорт в основном исследовалось в случаях, когда направленное движение броуновских частиц в стационарном периодическом потенциале иницииро-

¹⁾e-mail: vik-roz@mail.ru; shapoch@mail.ru

валось действием переменных внешних сил с нулевым средним значением [17–20]. При флуктуациях самого периодического потенциала учет инерционных эффектов может снимать ряд ограничений, которые возникают в результате безынерционного рассмотрения. Так, например, известно, что сдвиговыми дихотомными флуктуациями симметричного потенциала нельзя обеспечить направленное движение [15], тогда как инерционные эффекты делают последнее возможным [21]. Несмотря на отдельные имеющиеся наблюдения относительно изменения свойств безынерционных броуновских моторов, вызванного учетом произвольной массы частицы, систематические выводы о роли инерционных эффектов так и не были сделаны. Это связано с трудностями решения уравнения Крамерса, отражающими сложность инерционной динамики броуновских частиц. В данной статье ряд общих выводов о влиянии инерционных эффектов на транспорт броуновских частиц получен с использованием двух упрощений: рассмотрения малых инерционных поправок и использования адиабатического приближения, в рамках которого основные свойства безынерционных броуновских моторов описываются простыми аналитическими выражениями [22–26].

Рассмотрим движение броуновской частицы, потенциальная энергия которой флуктурует между двумя потенциальными рельефами $U_\sigma(x)$ ($\sigma = \pm 1$). При этом каждый из рельефов характеризуется настолько большим временем жизни τ_σ , что в них успевает установиться стационарный режим движения или состояние термодинамического равновесия (адиабатическое приближение). В отсутствие инерционных эффектов скорость движения частицы $\langle v \rangle$, усредненная за период $\tau = \tau_1 + \tau_{-1}$ флуктуаций потенциальной энергии, может быть представлена простыми аналитическими выражениями в двух важных частных случаях. В первом из них $U_\sigma(x) = V(x) + \sigma Fx$, где $V(x) = V(x + L)$ – пространственно-периодический потенциальный профиль с периодом L , F – приложенная сила, что при $\tau_1 = \tau_{-1} = \tau/2$ обеспечивает нулевое среднее значение внешних сил (“rocking ratchet”). Во втором случае $U_\sigma(x) = (1/2)(\sigma + 1)V(x)$, так что флуктурует сам периодический профиль. При этом одно из состояний (с $\sigma = -1$) соответствует отсутствию потенциального рельефа (так называемый *on-off flashing ratchet*). Учет инерционных эффектов можно провести с помощью следующего выражения для оператора плотности потока вероятности [5, 27]:

$$\hat{J}_\sigma(x) = [1 + (m/\zeta^2)U_\sigma''(x)]\zeta^{-1}[-k_B T \partial_x + U_\sigma'(x)], \quad (1)$$

где $U_\sigma'(x)$ и $U_\sigma''(x)$ – первая и вторая производные потенциальной энергии по координате, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, а инерционная поправка $(m/\zeta^2)U_\sigma''(x)$ считается малой. При $m = 0$ приведенное выражение совпадает с оператором плотности потока вероятности, входящим в уравнение Смолуховского.

Искомые выражения для средней скорости, содержащие инерционную поправку, можно получить с использованием формулы (1) аналогично методам получения соответствующих выражений без учета инерционных эффектов [10, 12, 15, 26, 28] и представить результат в аналогичной форме записи. Так, при дихотомных флуктуациях периодического потенциального профиля между $V(x)$ и нулевым значением (включение и выключение потенциала $V(x)$) средняя скорость запишется в виде

$$\langle v \rangle_{\text{flash}} = \frac{L}{\tau} \tilde{\Phi}, \quad \tilde{\Phi} = \int_0^L dx [\tilde{\rho}_+(x) - L^{-1}] \int_0^x dy [\rho_-(y) - L^{-1}], \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_+(x) &= \tilde{Z}_+^{-1} \exp[\beta V(x)]/[1 + mV''(x)/\zeta^2] \approx \\ &\approx \rho_+(x) \left\{ 1 - \frac{m}{\zeta^2} \left[V''(x) - \int_0^L dy V''(y) \rho_+(y) \right] \right\}, \quad (3) \end{aligned}$$

$$\tilde{Z}_+ = \int_0^L dx \exp[\beta V(x)]/[1 + mV''(x)/\zeta^2] \approx$$

$$\approx Z_+ \left[1 - \frac{m}{\zeta^2} \int_0^L dx V''(x) \rho_+(x) \right],$$

$$\rho_\pm(x) = Z_\pm^{-1} \exp[\pm \beta V(x)],$$

$$Z_\pm = \int_0^L dx \exp[\pm \beta V(x)], \quad \beta = (k_B T)^{-1}.$$

Здесь и ниже символами с “тильда” обозначены величины, которые содержат инерционную поправку. При $m = 0$ выражения (2), (3) сводятся к выражениям, приведенным в [15, 26, 28], если один из профилей в них считать отсутствующим.

Из выражения (3) следует, что учет инерционных эффектов в рассматриваемом приближении сводится к замене $\exp[\beta V(x)]$ фактором $\exp[\beta V(x)]/[1 + mV''(x)/\zeta^2]$ с последующим разложением по малой величине $mV''(x)/\zeta^2$. Аналогичным образом обобщается известная формула Стратоновича [29] (см. также [5]) для скорости v стационарного потока J броуновских частиц ($v = JL$) в потенциале $V(x) - Fx$.

Ввиду громоздкости этой формулы при произвольных F , приведем результат ее разложения по малым βFL :

$$v(F) = \tilde{\mu}F\{1 - \beta FL\tilde{\Phi} + O[(\beta FL)^2]\}, \quad (4)$$

где

$$\tilde{\mu} = \mu \left\{ 1 - \frac{m\beta}{\zeta^2} \int_0^L dx [V'(x)]^2 \rho_+(x) \right\} \quad (5)$$

и

$$\mu = \zeta^{-1} L^2 Z_+^{-1} Z_-^{-1}$$

есть коэффициенты подвижности с учетом и без учета инерционной поправки (полученные с использованием тождества $\int_0^L dx V''(x) \rho_+(x) = -\beta \int_0^L dx [V'(x)]^2 \rho_+(x)$, справедливого для периодических функций $V(x)$), а $O(z)$ обозначает бесконечно малую величину порядка z . Из разложения (4) приходим к выражению для определяющей равенством $\langle v \rangle_{\text{rock}} = [v(F) + v(-F)]/2$ средней скорости частиц во флуктуирующем потенциале $U_\sigma(x) = V(x) + \sigma Fx$ ($\sigma = \pm 1$):

$$\langle v \rangle_{\text{rock}} = -\beta L F^2 \tilde{\mu} \tilde{\Phi} + O[(\beta FL)^4]. \quad (6)$$

Соотношения (2)–(6) являются основными общими результатами данной работы, из которых следуют приводимые ниже важные выводы. Поскольку второе слагаемое в фигурной скобке выражения (5) всегда отрицательно, с ростом массы частицы ее подвижность в периодическом потенциале $V(x)$ всегда уменьшается. Этот вывод очевиден в случае низких температур, когда подвижность определяется законом Аррениуса. Предэкспонента этого закона пропорциональна частоте наскоков частицы на потенциальные барьеры, а частота наскоков обратно пропорциональна квадратному корню из массы частицы. Формула (5) справедлива при любых температурах и доказывает деструктивную роль инерционных эффектов при пассивном транспорте частиц, инициированном приложенной стационарной силой. Поскольку эффективный коэффициент диффузии \tilde{D} и коэффициент подвижности $\tilde{\mu}$ связаны соотношением Эйнштейна $\tilde{D} = \tilde{\mu} k_B T$, сделанный относительно поведения $\tilde{\mu}$ с ростом m вывод справедлив и для эффективного коэффициента диффузии.

Из соотношения (6) следует, что средняя скорость броуновской частицы при флуктуациях знака приложенной силы F в стационарном потенциале $V(x)$ пропорциональна произведению (со знаком минус)

коэффициента подвижности частицы $\tilde{\mu}$ и величины $\tilde{\Phi}$. Последняя согласно выражению (2) равна доле частиц, пересекающих произвольное поперечное сечение за один цикл включения и выключения того же периодического потенциала $V(x)$. При этом учет инерционной поправки не изменяет известного для безынерционных броуновских моторов вывода [3], согласно которому направление движения при флуктуациях приложенной силы (*rocking ratchet*) противоположно направлению движения при флуктуациях того же потенциала (*flashing ratchet*).

Дальнейший анализ следствий соотношений (2)–(6) связан с выяснением знака вклада инерционной поправки в величину $\tilde{\Phi}$, определяющую среднюю скорость дрейфа. В области высоких температур, когда $k_B T \gg V$ (где V – амплитуда потенциала), а малость инерционной поправки определяется неравенством $mV/(\zeta L)^2 \ll 1$, справедливо следующее представление для $\tilde{\Phi}$:

$$\tilde{\Phi} = -\frac{\beta^3}{\pi} \sum_{q=1}^{\infty} \left(1 + \frac{4\pi^2 m}{\beta \zeta^2 L^2} q^2 \right) \varphi_q, \quad (7)$$

$$\varphi_q = \sum_{q'=1}^{\infty} \frac{1}{q'} \text{Im}[V_q(V_{q'}V_{-q-q'} - V_{-q'}V_{q'-q})],$$

где V_q – фурье-компонента потенциала $V(x)$, а $\text{Im}z$ – мнимая часть комплексной величины z . Если бы величины φ_q при всех $q = 1, 2, \dots$ имели один знак, то вклад инерционной поправки всегда был бы того же знака, что и основной безынерционный вклад. Поскольку φ_q достаточно быстро убывает с ростом q , этот вывод остается справедливым для φ_q , имеющих одинаковый знак при малых q . Так обычно и обстоит дело для плавных потенциалов $V(x)$, которые представимы в виде суммы первых гармоник.

Рассмотрим потенциалы вида $V(x) = \sum_{q=1}^3 A_q \sin(2\pi qx/L)$. Для них получаем

$$\tilde{\Phi} = \frac{3\beta^3}{16\pi} A_1^2 A_2 \left[1 + \frac{14A_3}{9A_1} + \frac{12\pi^2 m}{\beta \zeta^2 L^2} \left(1 + \frac{98A_3}{27A_1} \right) \right]. \quad (8)$$

Для оценок основных характеристик броуновских моторов обычно используется потенциал, представляющий собой сумму двух синусоид ($A_3 = 0$). Из выражения (8) следует, что для такого потенциала инерционная поправка всегда усиливает безынерционный вклад. При наличии третьей синусоиды ($A_3 \neq 0$) имеет место такая же закономерность, за исключением узкой области значений амплитуды третьей гармоники потенциала, определяющейся неравенствами $-9/14 < A_3/A_1 < -27/98$. Более того, для потенциалов с соотношением амплитуд гармоник из

указанной области должен наблюдаться интересный эффект изменения направления движения частицы с изменением температуры (с точкой остановки $\tilde{\Phi} = 0$ при $k_B T = -(2\pi)^{-2}(\zeta^2 L^2/m)(9A_1 + 14A_3)/(27A_1 + 98A_3)$), который отмечался только при больших массах частицы [19, 20].

В случае произвольных температур интегралы в выражениях (2) и (3) аналитически вычисляются для пилообразного потенциала вида $V(x) = (V/l)x$ при $0 < x < l$ и $V(x) = V(L-x)/(L-l)$ при $l < x < L$. Тогда подвижность частицы $\tilde{\mu} = \zeta^{-1}(1 - \chi a)(a/\sinh a)^2$, где $\chi = 2mV/[\zeta^2 l(L-l)] \ll 1$, $a = V/2k_B T$. В результате для $\langle v \rangle_{\text{flash}}$ и $\langle v \rangle_{\text{rock}}$ получаем

$$\langle v \rangle_{\text{flash}} = v_{\text{flash}}[g_1(a) + \chi g_2(a)],$$

$$v_{\text{flash}} = (1/2)\kappa(L/\tau), \quad \kappa = 1 - 2l/L,$$

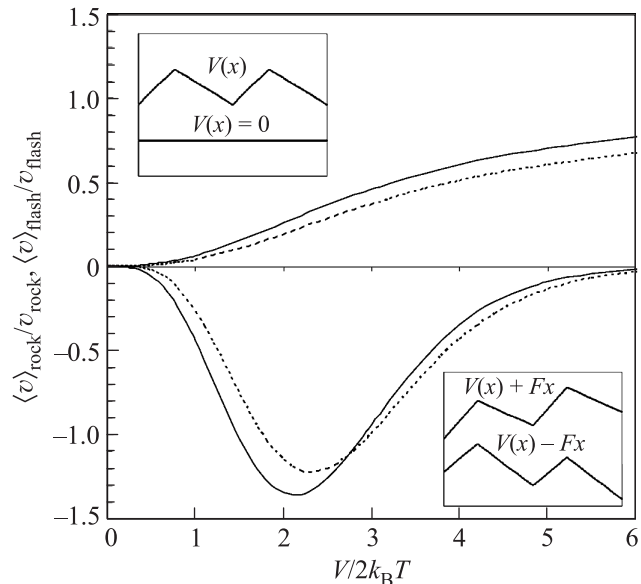
$$\langle v \rangle_{\text{rock}} = -10v_{\text{rock}}(a^3/\sinh^2 a)\{g_1(a) + \chi[g_2(a) - ag_1(a)]\}, \quad (9)$$

$$v_{\text{rock}} = \kappa L F^2 / 20 \zeta V,$$

$$g_1(a) = \coth a + a/\sinh^2 a - 2/a, \quad g_2(a) = 1 - (a/\sinh a)^2.$$

Функции $g_1(a)$ и $g_2(a)$ монотонно возрастают от нуля до единицы и характеризуются высокотемпературными асимптотиками $g_1(a) \approx (2/45)a^3$ и $g_2(a) \approx (1/3)a^2$ при $a \ll 1$. В силу того что эти функции всегда положительны, инерционная поправка усиливает безынерционный вклад в $\langle v \rangle_{\text{flash}}$ во всей области температур. С другой стороны, комбинация функций $g_2(a) - ag_1(a)$ положительна при $a < 2.7155$ и отрицательна при $a > 2.7155$. За счет этого абсолютное значение средней скорости $\langle v \rangle_{\text{rock}}$ при флуктуациях приложенной силы увеличивается инерционной поправкой в области высоких температур и уменьшается в области низких. Указанные закономерности проиллюстрированы на рисунке.

Представленные результаты показывают, что, в отличие от пассивного транспорта, при котором инерционные эффекты всегда уменьшают подвижность частицы и эффективный коэффициент диффузии, для активного транспорта эти эффекты могут играть и конструктивную роль. Проведенный в данной статье анализ влияния малой инерционной поправки на среднюю скорость частицы, инициируемую адиабатическими изменениями потенциальной энергии (с большими периодами циклов изменения τ), позволяет заключить, что эта поправка приводит к увеличению средней скорости при достаточно высоких температурах, когда частица легко преодолевает барьеры периодического потенциального рельефа. На языке характерных времен системы такая ситуация возникает, когда среднее время диф-



Зависимости средней скорости броуновской частицы от обратной температуры (параметра $V/2k_B T$) для двух основных схем реализации активного транспорта наночастиц: включение–выключение пилообразного потенциала $V(x)$ (кривые с положительными ординатами, скорость измеряется в единицах $v_{\text{flash}} = (1/2)\kappa(L/\tau)$) и флуктуации знака приложенной силы F в потенциале $V(x) + Fx$ (кривые с отрицательными ординатами, скорость измеряется в единицах $v_{\text{rock}} = \kappa L F^2 / 20 \zeta V$). Сплошные и пунктирные кривые рассчитаны по соотношениям (9) при учете инерционной поправки ($\chi = 0.1$) и без него ($\chi = 0$) соответственно. Формы потенциального рельефа, между которыми он флуктуирует, представлены на вставках

фузии $\tau_D = L^2/D = \zeta L^2/k_B T$ на периоде потенциала L много меньше характерного времени скатывания частицы $\tau_s = \zeta L^2/V$ в потенциале амплитуды V ($\tau_D \ll \tau_s$), т.е. имеет место доминирование диффузионного движения над движением в заданном потенциальном профиле. При этом малость инерционной поправки и адиабатическое приближение обеспечиваются цепочкой сильных неравенств $\tau_v \ll \tau_s \ll \tau$.

Следует отметить, что инерционная поправка особенно чувствительна к особенностям формы потенциального рельефа и исключает рассмотрение рельефов с резкими участками изменений. Например, длины l и $L-l$ сегментов пилообразного потенциала не должны стремиться к нулю. В противном случае неравенство $\chi \ll 1$, обеспечивающее справедливость соотношений (9), будет нарушено. Наличие скачков первой производной пилообразного потенциала приводит к тому, что инерционная поправка в $\langle v \rangle_{\text{flash}}$ (функция $g_2(a)$) не стремится к нулю в пределе низких температур, в отличие от потенциалов с

непрерывной первой производной, для которых она стремится к нулю в этом пределе. Конструктивная роль инерционной поправки в активном транспорте характерна для периодических потенциалов простой формы (пилообразный потенциал или потенциал, представляющий сумму первых гармоник) с минимальным количеством экстремумов на периоде изменения. И наоборот, специальным подбором формы сложного потенциального рельефа можно добиться того, что инерционная поправка будет уменьшать абсолютное значение средней скорости движения. Более того, можно подобрать такую форму потенциального профиля, которая обеспечит обращение направления движения частицы при изменении температуры. Такое поведение типично для массивных частиц. Для них оно не требует особого подбора формы потенциального рельефа. Вместе с тем это поведение является экзотическим в рамках использованного приближения.

Представленная работа была частично поддержана грантом 3/13-Н “Наномоторы на границе раздела фаз” целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины “Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий”.

1. Д. Н. Зубарев, В. Г. Морозов, Г. Репке, *Статистическая механика неравновесных процессов*, М.: Физматлит, 2002, 432 с.
2. P. C. Bressloff and J. M. Newby, *Rev. Mod. Phys.* **85**(1), 135 (2013).
3. P. Reimann, *Phys. Rep.* **361**, 57 (2002).
4. P. Hänggi and F. Marchesoni, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 387 (2009).
5. H. Risken, *The Fokker-Planck Equation. Methods of Solution and Applications*, Berlin, Springer-Verlag, 1989, 288 p.
6. J. Howard, *Mechanics of Motor Proteins and the Cytoskeleton*, Sinauer Associates, Sunderland, 2001.
7. V. M. Rozenbaum, D.-Y. Yang, S. H. Lin, and T. Y. Tsong, *J. Phys. Chem. B* **108**, 15880 (2004).
8. K. E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation*, Wiley, N.Y., 1992.
9. E. R. Kay, D. A. Leigh, and F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 72 (2006).
10. M. O. Magnasco, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1477 (1993).
11. R. D. Astumian and M. Bier, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1766 (1994).
12. I. M. Sokolov, *Phys. Rev. E* **63**, 021107 (2001).
13. В. М. Розенбаум, Письма в ЖЭТФ **79**, 475 (2004) [*JETP Lett.* **79**, 388 (2004)].
14. В. М. Розенбаум, Письма в ЖЭТФ **88**, 391 (2008) [*JETP Lett.* **88**, 342 (2008)].
15. V. M. Rozenbaum, T. Ye. Korochkova, A. A. Chernova, and M. L. Dekhtyar, *Phys. Rev. E* **83**, 051120 (2011).
16. V. M. Rozenbaum and I. V. Shapochkina, *Phys. Rev. E* **84**, 051101 (2011).
17. P. S. Landa, *Phys. Rev. E* **58**, 1325 (1998).
18. A. P. Nikitin and D. E. Postnov, *Pis'ma v ZhTF* **24**, 47 (1998) [*Tech. Phys. Lett.* **24**, 61 (1998)].
19. B. Lindner, L. Schimansky-Geier, P. Reimann et al., *Phys. Rev. E* **59**, 1417 (1999).
20. P. S. Landa, A. Zaikin, and L. Shimansky-Geier, *Chaos, Solutions and Fractals* **12**, 1459 (2001).
21. L. Sanchez-Palencia, *Phys. Rev. E* **70**, 011102 (2004).
22. J. M. R. Parrondo, J. M. Blanco, F. J. Chao, and R. Brito, *Europhys. Lett.* **43**, 248 (1998).
23. J. M. R. Parrondo, *Phys. Rev. E* **57**, 7297 (1998).
24. J. M. Horowitz and C. Jarzynski, *J. Stat. Phys.* **136**, 917 (2009).
25. H. J. Chen, J. L. Huang, C. Y. Wang, and H. C. Tseng, *Phys. Rev. E* **82**, 052103 (2010).
26. V. M. Rozenbaum, Yu. A. Makhnovskii, I. V. Shapochkina et al., *Phys. Rev. E* **85**, 041116 (2012).
27. G. Wilemski, *J. Stat. Phys.* **14**, 153 (1976).
28. В. М. Розенбаум, И. В. Шапочкина, Письма в ЖЭТФ **92**, 124 (2010) [*JETP Lett.* **92**, 120 (2010)].
29. Р. Л. Стратонович, *Радиотехн. и электрон.* **4**, 497 (1958).