

Высокотемпературные броуновские моторы: детерминистические и стохастические флуктуации периодического потенциала

В. М. Розенбаум¹⁾

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

Поступила в редакцию 15 мая 2008 г.

После переработки 17 июля 2008 г.

Проанализировано высокотемпературное однонаправленное движение броуновской частицы с зависящей от времени потенциальной энергией, описываемой пространственно асимметричной периодической функцией. Общее выражение, полученное для средней скорости ν такого движения, конкретизируется для дихотомных детерминистических и стохастических марковских процессов. Для обоих процессов имеет место одинаковое линейное возрастание ν при малых частотах флуктуаций γ потенциальной энергии и наличие максимумов при γ порядка обратного времени диффузии на периоде потенциала. При больших γ поведение ν различается: $\nu \propto \gamma^{-2}$ для детерминистического и $\nu \propto \gamma^{-1}$ для стохастического процессов. Показано, что при достаточно больших амплитудах флуктуаций потенциальной энергии (относительно ее среднего значения) направление движения мотора зависит от относительных времен жизни каждого из состояний дихотомного процесса.

PACS: 05.40.-a, 05.60.Cd, 82.20.-w, 87.16.Nn

Функционирование броуновских моторов, в частности направленное движение броуновских частиц, возникающее за счет неравновесных флуктуаций их потенциальной энергии, представляет большой теоретический и прикладной интерес [1, 2]. Неравновесные флуктуации обычно обусловлены внешним процессом, приводящим к временной зависимости параметров потенциальной энергии. Типичным примером является каталитическая химическая реакция, протекающая на броуновской частице, в результате чего ее заряд $q(t)$ флуктуирует во времени между двумя значениями, q_+ и q_- . Если такая частица находится в асимметричном периодическом потенциале $\varphi(x)$, то ее потенциальная энергия $U(x, t) = q(t)\varphi(x)$ приобретает временную зависимость [3]. Подобную временную зависимость потенциальной энергии $U(x, t) = -\mu(t) \cdot \mathbf{E}(x)$ можно обеспечить и флуктуациями дипольного момента частицы $\mu(t)$ в асимметричном внешнем периодическом электрическом поле $\mathbf{E}(x)$. Такие флуктуации могут возникать при включении и выключении резонансного лазерного излучения, изменяющего значения дипольного момента частицы в основном и возбужденном электронных состояниях [4]. В перечисленных примерах временная зависимость потенциальной энергии $U(x, t)$ представляет собой флуктуации между двумя потенциальными рельефами, $U_+(x)$ и $U_-(x)$, которые имеют одинаковую форму, но разное растяжение по энергетической

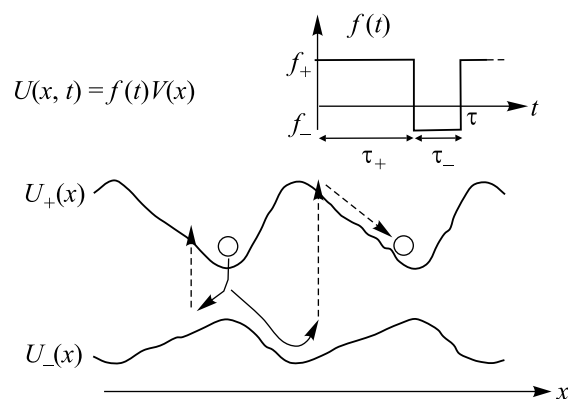


Рис.1. Пространственная и временная асимметрии потенциальной энергии, приводящие к направленному движению броуновской частицы

шкале в “+” и “-” состояниях (рис.1). Другой пример дихотомных флуктуаций потенциальной энергии – сдвиг ее на полпериода $L/2$ при переходах между двумя состояниями: $U_-(x) = U_+(x + L/2)$ [5]. Рассмотренные флуктуации могут происходить периодически, в определенные моменты времени, или случайно. В первом случае говорят о детерминистическом дихотомном процессе, а во втором – о стохастическом. Кинематические характеристики броуновских моторов с дихотомными флуктуациями потенциальной энергии существенно отличаются от тех, в которых потенциальная энергия является непрерывной функцией времени (как, например, при однонаправленном вращении дипольного ротатора в симметрич-

¹⁾e-mail: vrozen@mail.kar.net

ном потенциале заторможенного вращения под действием линейно поляризованного переменного электрического поля [6, 7]).

Наряду с часто рассматриваемыми моделями броуновских моторов, которые эффективно функционируют при низких температурах, существует множество систем (в частности, дипольные фотомоторы [4]), в которых отношение амплитуды пространственного изменения потенциальной энергии к тепловой энергии является малым параметром. Для таких систем возможно высокотемпературное разложение уравнения Смолуховского с зависящей от времени и периодической по координате потенциальной энергией, которое позволяет получить общее аналитическое решение и таким образом определить целый ряд кинематических свойств широкого класса броуновских моторов. Используя полученное в данной работе аналитическое выражение для средней скорости направленного движения мотора, мы исследовали особенности проявления детерминистических и стохастических флуктуаций потенциальной энергии в широком интервале флуктуационных частот и обнаружили интересные закономерности, определяющие направление движения броуновского мотора (оно формируется в результате конкуренции пространственной асимметрии потенциала и временной асимметрии дихотомного процесса).

Рассмотрим динамику движения броуновской частицы с пространственно периодической потенциальной энергией $U(x, t)$ (с периодом L), которая определяется функцией распределения $\rho(x, t)$, удовлетворяющей уравнению Смолуховского [8]

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} J(x, t), \quad (1)$$

$$J(x, t) = -D \left[\beta \rho(x, t) \frac{\partial}{\partial x} U(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, t) \right]$$

и условию нормировки $\int_0^L \rho(x, t) dx = 1$. Здесь $J(x, t)$ – поток, D – коэффициент диффузии и $\beta = (k_B T)^{-1}$ – обратная температура (k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура). Благодаря периодичности потенциальной энергии по координате x , можно перейти к фурье-компонентам потенциальной энергии и функции распределения установившегося процесса по формулам

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

где q – целое число, а $f(x + L, t) = f(x, t)$ – произвольная функция координаты и времени. Тогда диф-

ференциальное уравнение (1) можно представить в следующей интегральной форме:

$$\rho_q(t) = L^{-1} \delta_{q,0} - \beta D k_q \exp(-Dk_q^2 t) \times \\ \times \sum_{q'} k_{q'} \int_{-\infty}^t dt' U_{q'}(t') \rho_{q-q'}(t') \exp(Dk_q^2 t') \quad (3)$$

($\delta_{q,0} = 1$ при $q = 0$, и $\delta_{q,0} = 0$ при $q \neq 0$). В качестве начального момента времени в уравнении (3) принято $t = -\infty$, чтобы исключить влияние переходных процессов на получаемые результаты. Это позволяет определить искомую среднюю скорость направленного движения частицы следующим образом:

$$\nu \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \int_0^L dx J(x, t) = \\ = -i\beta D L \sum_q k_q \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt U_q(t) \rho_{-q}(t). \quad (4)$$

Итерационное решение уравнения (3), предполагающее малость параметра β , и его подстановка в выражение (4) дают общее представление для средней скорости:

$$\nu = i\beta^3 D^3 \sum_{qq'} k_q^2 k_{q+q'}^2 k_{q'} F_{q,q'}, \\ F_{q,q'} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt U_q(t) e^{-Dk_q^2 t} \times \quad (5)$$

$$\times \int_{-\infty}^t dt' U_{q'}(t') e^{D(k_q^2 - k_{q+q'}^2)t'} \int_{-\infty}^{t'} dt'' U_{-q-q'}(t'') e^{Dk_{q+q'}^2 t''}.$$

Заметим, что для симметричных потенциалов $U_{-q}(t) = U_q(t)$ величина ν обращается в нуль за счет двойного суммирования по qq' выражения, содержащего нечетную степень волновых векторов. По той же причине $\nu = 0$ для не зависящей от времени потенциальной энергии. Структура выражения (5) такова, что только взаимодействие нескольких пространственных гармоник потенциала может приводить к $\nu \neq 0$. Таким образом, возникновение направленного движения всегда обусловлено нелинейными процессами в несимметричном флуктуирующем во времени силовом поле.

Для периодической во времени потенциальной энергии $U(x, t + \tau) = U(x, t)$ можно перейти к частотным фурье-компонентам:

$$U_q(t) = \sum_j U_{qj} \exp(-i\omega_j t), \quad \omega_j = (2\pi/\tau)j, \quad (6)$$

где j обозначает целые числа. Тогда соотношения (5) принимают простой вид:

$$\nu = i\beta^3 D^3 \sum_{qj, q'j'} \frac{k_q^2 k_{q+q'} k_{q'} U_{qj} U_{q'j'} U_{-q-q', -j-j'}}{(i\omega_j + Dk_q^2)(i\omega_{j+j'} + Dk_{q+q'}^2)}, \quad (7)$$

который особенно удобен для расчета скоростей движения броуновских моторов с гармоническими флуктуациями потенциальной энергии, представленными первыми гармониками ($j = \pm 1, \pm 2$). Это представление также полезно при рассмотрении дихотомных процессов, обсуждаемых ниже.

Под дихотомными изменениями потенциальной энергии будем понимать такую временную зависимость $U(x, t)$, которая описывается соотношением

$$U(x, t) = u(x) + \sigma(t)w(x), \quad (8)$$

где функция времени $\sigma(t)$ принимает только два дискретных значения: ± 1 . Это приводит к двум состояниям, обозначаемым индексами “+” и “-”, в которых потенциальная энергия принимает значения $U_{\pm}(x) = u(x) \pm w(x)$. Частный случай $u(x) = w(x)$ соответствует “мерцанию” потенциальной энергии, когда определенный потенциальный рельеф присутствует в одном состоянии и отсутствует в другом, то есть $U_+(x) \neq 0$ и $U_-(x) = 0$. Анализ этого случая (так называемого “on-off flashing ratchet”) посвящено много работ, поскольку он позволяет наглядно интерпретировать физический механизм возникновения движения и имеет ряд полезных приложений [1–3]. Высокую эффективность имеют броуновские моторы с потенциальной энергией, флуктуирующей на полпериода [5, 9–11]. В этом случае $U_-(x) = U_+(x + L/2)$ и фурье-гармоники u_q и w_q отличны от нуля только для четных и нечетных значений q соответственно.

Детерминистический периодический дихотомный процесс характеризуется периодом τ , а также временами жизни состояний τ_+ и τ_- ($\tau = \tau_+ + \tau_-$). Удобно ввести отношение времени жизни, например, состояния “-” к периоду τ , $\delta \equiv \tau_-/\tau$ ($0 < \delta < 1$). Тогда для детерминистического процесса фурье-компоненты σ_j функции $\sigma(t)$ можно представить в виде $\sigma_j = 1 - 2\delta$ при $j = 0$ и $\sigma_j = i[1 - \exp(-2\pi i \delta j)]/\pi j$ при $j \neq 0$. Подстановка этих выражений в соотношение (7) и суммирование по индексам jj' позволяет рассчитать среднюю скорость для произвольной координатной зависимости потенциального рельефа. Явный вид этих соотношений весьма громоздкий, поэтому здесь мы отметим только два важных их свойства. Если времена τ_+ и τ_- достаточно велики по сравнению с характерным временем диффузии L^2/D на расстоя-

ниях порядка периода потенциала L и, таким образом, в обоих состояниях дихотомного процесса успевает установиться квазиравновесие, то средняя скорость соответствует известному соотношению [12], которое в высокотемпературном пределе принимает вид

$$\nu = \frac{4i\beta^3 L}{\pi\tau} \sum_{qq'(\neq 0)} \frac{u_{q'} w_q w_{-q'}}{q}. \quad (9)$$

Следовательно, при малых частотах $\gamma \equiv \tau^{-1}$ флуктуаций потенциальной энергии скорость $\nu \propto \gamma$ и не зависит от параметра δ (конечно, если значения δ не очень близки к 0 и 1). Второе важное свойство детерминистического процесса состоит в том, что при $\gamma \rightarrow \infty$ и δ , не очень близких к 0 и 1, средняя скорость убывает по закону $\nu \rightarrow \gamma^{-2}$.

Стохастический марковский дихотомный процесс также определяется временной зависимостью потенциальной энергии, описываемой соотношением (8), в котором функция $\sigma(t)$ является случайной переменной [13]. Основными характеристиками этого процесса являются скорости переходов γ_+ и γ_- для прямых и обратных переходов из состояния $\sigma = 1$ в состояние $\sigma = -1$. Этим величинам соответствуют средние времена жизни состояний $\tau_{\pm} = \gamma_{\pm}^{-1}$ и средняя частота флуктуаций $\gamma \equiv \tau^{-1} = \gamma_+ \gamma_- / (\gamma_+ + \gamma_-)$. Обычно для описания марковского дихотомного процесса с самого начала вводят функцию распределения $\rho_{\pm}(x, t)$ для каждого состояния, которая удовлетворяет уравнению Смолуховского (1) с дополнительным слагаемым $-\gamma_{\pm} \rho_{\pm}(x, t) + \gamma_{\mp} \rho_{\mp}(x, t)$, описывающим источники и стоки (см., например, [13, 5, 9–11]). Альтернативный подход предполагает задание временных зависимостей корреляторов случайных величин $\sigma(t)$. Этот способ удобен при разложении искомых величин по малым параметрам, когда возникает ограниченное число корреляционных функций. В нашем случае в усредненное по случайным переменным выражение (5) (при учете (8)) требуется подстановка только двух корреляционных функций:

$$\begin{aligned} \langle \sigma(t)\sigma(t') \rangle_{t>t'} &= \langle \sigma \rangle^2 + (1 - \langle \sigma \rangle^2) e^{-\Gamma(t-t')}, \\ \Gamma &\equiv \gamma_+ + \gamma_-, \quad \langle \sigma \rangle = (\gamma_- - \gamma_+) / (\gamma_+ + \gamma_-), \\ \langle \sigma(t)\sigma(t')\sigma(t'') \rangle_{t>t'>t''} &= \langle \sigma \rangle [\langle \sigma \rangle^2 + \\ &+ (1 - \langle \sigma \rangle^2)(e^{-\Gamma(t-t')} + e^{-\Gamma(t'-t'')} - e^{-\Gamma(t-t'')})], \end{aligned} \quad (10)$$

которые с увеличением временных интервалов экспоненциально убывают до значений, соответствующих определенным степеням средних значений $\langle \sigma \rangle$. В ре-

зультате интегрирования по временным переменным получаем:

$$\nu = \frac{4i\beta^3}{\tau} \sum_{qq'} \frac{D^2 k_q k_{q+q'} u_{q'} + (\gamma_+ - \gamma_-) w_{q'}}{(\Gamma + Dk_q^2)(\Gamma + Dk_{q+q'}^2)} k_{q'} w_q w_{-q-q'}. \quad (11)$$

Легко видеть, что при малых Γ это выражение сводится к формуле (9), то есть в тех случаях, когда успевает установиться квазиравновесие в каждом из состояний дихотомного процесса, результат не зависит от детерминистической или стохастической природы процесса. В то же время, при больших Γ и достаточно гладком потенциале, который можно задать несколькими первыми гармониками, получаем предельную зависимость $\nu \propto \gamma^{-1}$, то есть не такую, как в детерминистическом процессе ($\nu \propto \gamma^{-2}$).

Структура выражения (11) отражает тот факт, что в уравнение Смолуховского (1) входят не сами потенциальные энергии, а их первые производные по координате (силы). Не зависящие от времени слагаемые, которым соответствуют компоненты u_0 и w_0 , не дают вклада в это выражение. Поэтому, анализируя свойства решения (11), мы будем рассматривать фурье-компоненты только с $q \neq 0$.

Основной вывод, который следует из соотношения (11), состоит в том, что при достаточно больших флуктуациях потенциальной энергии w_q по сравнению со средним ее значением u_q можно обратить направление движения мотора, изменяя соотношение средних частот γ_+ и γ_- . При $\gamma_+ \neq \gamma_-$ возникает временная асимметрия, которая наряду с пространственной формирует направление движения. Естественно, что этот вывод справедлив только тогда, когда сумма вкладов, содержащих $w_q w_{q'} w_{-q-q'}$, не обращается в нуль. Такие вклады отсутствуют, например, в случае потенциалов, флуктуирующих на полпериода, для которых $w_q \neq 0$ только при нечетных значениях q .

Для иллюстрации перечисленных выше выводов рассмотрим потенциальную энергию в часто используемом виде $U(x, t) = f(t)V(x)$ с $f_+ = 1$, $f_- = \alpha$ ($-1 \leq \alpha \leq 1$) и функцией $V(x) = V_1 \sin(2\pi x/L) + V_2 \sin(4\pi x/L)$, фурье-разложение которой содержит только первые гармоники с $q = \pm 1$ и ± 2 . Функции u_q и w_q записываются как $u_q = (1 + \alpha)V_q/2$, $w_q = (1 - \alpha)V_q/2$, и мы получаем следующее выражение для средней скорости мотора:

$$\nu^{(S,D)} = \frac{\pi D}{4L} \beta^3 V_1^2 V_2 (1 - \alpha)^2 [(1 + \alpha)\Phi_1^{(S,D)}(\xi, \delta) + (1 - \alpha)\Phi_2^{(S,D)}(\xi, \delta)], \quad (12)$$

где $\xi \equiv (L/2\pi)^2/D\tau$, $\delta \equiv \tau_-/\tau = \gamma/\gamma_-$, $\gamma \equiv \tau^{-1} = \gamma_+ \gamma_- / (\gamma_+ + \gamma_-)$, а функции $\Phi_{1,2}^{(S)}$ для стохастического процесса равны:

$$\Phi_1^{(S)}(\xi, \delta) = \frac{3\xi(1+2z)}{(1+4z)^2(1+z)},$$

$$\Phi_2^{(S)}(\xi, \delta) = (1-2\delta) \frac{6\xi z}{(1+4z)^2(1+z)}, \quad (13)$$

$$z \equiv \frac{\xi}{4\delta(1-\delta)}.$$

На рис.2 зависимости этих функций от переменных ξ и δ представлены пунктирными линиями. Для детер-

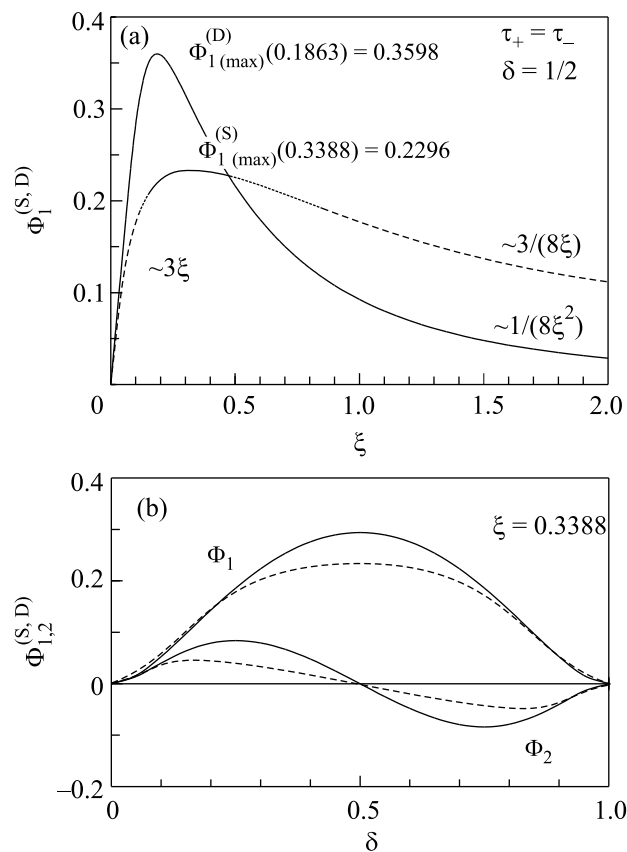


Рис.2. Безразмерные функции соотношения (12), определяющие зависимости средней скорости направленного движения броуновской частицы от безразмерной частоты симметричных флуктуаций $\xi \equiv \gamma(L/2\pi)^2/D$ (а) и от относительных времен жизни $\delta \equiv \tau_- / (\tau_+ + \tau_-)$ состояний дихотомного процесса (б). Сплошные и пунктирные линии соответствуют детерминистическому и стохастическому марковскому дихотомным процессам

министического процесса явный вид функций $\Phi_{1,2}^{(D)}$ очень громоздкий. Поэтому мы приводим их вид

только для симметричных временных флуктуаций с $\delta = 1/2$ (см. сплошную линию на рис.2а):

$$\Phi_1^{(D)}(\xi, 1/2) = \frac{10\xi}{3} \tanh[(4\xi)^{-1}] - \frac{\xi}{3} \tanh(\xi^{-1}) - \frac{1}{2} \operatorname{sech}^{-2}[(4\xi)^{-1}], \quad \Phi_2^{(D)}(\xi, 1/2) = 0. \quad (14)$$

Поведение этих функций при $\delta \neq 1/2$ представлено сплошными линиями на рис.2б.

Зависимости $\Phi_1^{(S,D)}(\xi, 1/2)$ имеют немонотонный характер, причем для детерминистического процесса максимум выше, ширина кривой $\Phi_1^{(D)}(\xi, 1/2)$ вблизи максимума уже, а при больших частотах функция $\Phi_1^{(D)}(\xi, 1/2)$ убывает гораздо быстрее, чем более широкая кривая $\Phi_1^{(S)}(\xi, 1/2)$ для стохастического процесса. Качественное поведение зависимостей $\Phi_{1,2}^{(S,D)}(\xi, \delta)$ от δ при постоянных ξ одинаково для стохастического и детерминистического процессов. Функции Φ_1 всегда положительны и превосходят функции Φ_2 по абсолютной величине. При этом функции Φ_1 симметричны, а функции Φ_2 антисимметричны относительно значения $\delta = 1/2$. Поэтому, как следует из соотношения (12), знак направления скорости при $\alpha > 0$ определяется исключительно пространственной асимметрией потенциальной энергии (знаком компоненты V_2).

При $\alpha < 0$ появляется новый эффект: направлением движения можно управлять, изменяя относительные длительности состояний дихотомного процесса. Для фотомоторов такая возможность возникает, когда знак дипольного момента, усредненного по основному и возбужденному состояниям, противоположен знаку дипольного момента основного состояния. Особенно интересен случай $\alpha = -1$, реализующийся, например, для моторов, у которых заряд флуктуирует с изменением знака. Тогда направленное движение возникает исключительно за счет различия времен жизни состояний дихотомного процесса. В более продолжительном состоянии увеличивается вероятность локализации частицы вблизи минимума потенциальной ямы, а в менее продолжительном состоянии преобладает динамический эффект более быстрого спуска частицы по крутому участку по-

тенциального рельефа. В результате возникает тенденция к движению в положительном направлении при $\tau_+ > \tau_-$ ($\delta < 1/2$) и $V_2 > 0$, как схематически изображено на рис.1. При $\tau_+ < \tau_-$ направление движения обращается.

Таким образом, высокотемпературное разложение средней скорости броуновского мотора позволило проанализировать особенности проявления детерминистических и стохастических дихотомных флуктуаций потенциальной энергий и выявить возможность контролировать направление и скорость движения путем изменения относительных времен жизни состояний дихотомного процесса. Этот эффект обусловлен конкуренцией пространственной и временной асимметрий потенциальной энергии и возникает, когда амплитуда флуктуаций потенциальной энергии превышает ее среднее значение.

1. F. Jülicher, A. Ajdari, and J. Prost, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 1269 (1997).
2. P. Reimann, *Phys. Rep.* **361**, 57 (2002).
3. R.D. Astumian, *Science* **276**, 917 (1997).
4. M. L. Dekhtyar, A. A. Ishchenko, and V. M. Rozenbaum, *J. Phys. Chem. B* **110**, 20111 (2006).
5. В. М. Розенбаум, Письма в ЖЭТФ **79**, 475 (2004) [*JETP Lett.* **79**, 388 (2004)].
6. G. S. Kottas, L. I. Clarke, D. Horinek, and J. Michl, *Chem. Rev.* **105**, 1281 (2005).
7. V. M. Rozenbaum, O. Ye. Vovchenko, and T. Ye. Korochkova, *Phys. Rev. E* **77**, 061111 (2008).
8. H. Risken, *The Fokker-Plank Equation. Methods of Solution and Applications*, Berlin: Springer-Verlag, 1989.
9. Yu. A. Makhnovskii, V. M. Rozenbaum, D.-Y. Yang et al., *Phys. Rev. E* **69**, 021102 (2004).
10. В. М. Розенбаум, Т. Е. Корочкова, ЖЭТФ **127**, 242 (2005) [*JETP* **100**, 218 (2005)].
11. V. M. Rozenbaum, T. Ye. Korochkova, and K. K. Liang, *Phys. Rev. E* **75**, 061115 (2007).
12. J. M. R. Parrondo, *Phys. Rev. E* **57**, 7297 (1998).
13. C. Van der Broeck and P. Hänggi, *Phys. Rev. A* **30**, 2730 (1984).