

ДИНАМИКА
ТРАНСПОРТНЫХ ПРОЦЕССОВ

УДК 533:723

СИММЕТРИЯ БРОУНОВСКИХ ФОТОМОТОРОВ

© 2020 г. М. И. Иким^{1*}, М. Л. Дехтярь², В. М. Розенбаум^{3**},
А. С. Бугаев⁴, Л. И. Трахтенберг^{1,5}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт органической химии Национальной Академии наук Украины, Киев, Украина

³Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной Академии наук Украины, Киев, Украина

⁴Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

⁵Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: ikim1104@rambler.ru

**E-mail: vik-roz@mail.ru

Поступила в редакцию 03.06.2019;

после доработки 03.06.2019;

принята в печать 20.06.2019

Рассматриваются условия симметрии, обеспечивающие наличие или отсутствие так называемого рэтчет-эффекта (ratchet effect) броуновского фотомотора. С использованием преобразований симметрии, относительно которых средняя скорость фотомотора инвариантна, показано, что на симметричных подложках (с симметричным распределением заряда) отдельные броуновские частицы могут совершать направленное движение, только если в них флуктуирует антисимметричное распределение заряда. В этом случае ансамбль с усредненными ориентациями частиц не может совершать направленное движение как целое и расплывается вследствие диффузии. И наоборот, на подложках с антисимметричным распределением заряда как отдельные броуновские частицы, так и их ансамбль с усредненными ориентациями могут совершать направленное движение, только если флуктуирует симметричное распределение заряда. Если временная зависимость распределения заряда частиц описывается периодической функцией времени с универсальным типом симметрии (являющейся одновременно симметричной, антисимметричной и инвариантной относительно операции сдвига на полпериода с изменением знака), то рэтчет-эффект запрещен в режиме сверхзатухания (overdamped regime), но разрешен при учете инерции частиц, если распределения заряда в частице и подложке не относятся ни к симметричным, ни к антисимметричным.

Ключевые слова: броуновские фотомоторы, рэтчет-эффект, симметрия фотомоторов.

DOI: 10.31857/S0207401X20030073

Выпрямление броуновского хаотического движения в направленный перенос частиц (молекул), происходящий на наноуровне в живых организмах, привлекает живой интерес уже в течение многих десятилетий [1–3]. Огромное множество наномашин, выпрямляющих хаотическое движение и называемых броуновскими (молекулярными) моторами, было тщательно изучено, классифицировано, теоретически смоделировано, скопировано с природных прототипов и изобретено независимо [4–8]. Все они основываются на общей модели: для направленного движения частицы (молекулы) необходимо, чтобы существовало по меньшей мере два чередующихся состояния и чтобы потенциальная энергия этой частицы в одном или в обоих состояниях была пространственно асимметрична. Переключение состояний может происходить под дей-

ствием, например, изменения температуры, химической реакции, светового излучения. В последнем случае речь идет о так называемых броуновских фотомоторах.

На практике броуновские фотомоторы представляют собой наноразмерные устройства, преобразующие неравновесные флуктуации в направленное движение за счет подвода энергии посредством резонансного лазерного излучения [9]. Принцип их функционирования можно описать следующим образом. Большая молекула или наночастица с определенным распределением электронной плотности (заряда) расположена над подложкой, являющейся источником периодического (вдоль поверхности) электростатического поля. Это поле вместе с силами отталкивания вблизи поверхности формирует перпендикулярный ей потенци-

альный профиль, удерживающий частицу над поверхностью на определенном расстоянии. С другой стороны, параллельная поверхности составляющая электрического поля взаимодействует с электронной плотностью частицы таким образом, что амплитуда изменения потенциальной энергии не превышает тепловую энергию $k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура), так что частица может совершать броуновское движение вдоль поверхности. На рассматриваемую частицу действует лазерное излучение, попадающее в резонанс по частоте с первым электронным переходом частицы. Если состояния с включенным и выключенным лазером длятся достаточно долго для того, чтобы в течение лазерного импульса электроны могли с большой вероятностью перейти в возбужденное состояние, а за время между импульсами возвратиться в основное состояние и частица за это же время успевала продиффундировать вдоль поверхности на расстояние порядка периода потенциального профиля, то возникают предпосылки для функционирования броуновского мотора. Действительно, распределения электронной плотности частицы в возбужденном и основном состояниях различаются. Поэтому потенциальная энергия, определяемая как потенциалом электростатического поля подложки, так и распределением заряда в частице, будет различна на интервалах времени с включенным и выключенным лазером. Это означает, что потенциальная энергия будет зависеть не только от положения частицы в пространстве, но также и от времени, что является необходимым условием проявления так называемого рэтчет-эффекта (ratchet effect), а значит, и действия броуновского мотора.

Дополнительные условия существования рэтчет-эффекта возникают при рассмотрении пространственной симметрии системы и временной симметрии флуктуаций. Простейшие требования к симметрии могут быть сформулированы из интуитивных соображений. Так, например, очевидно, что в системах с зеркальной симметрией, в которых движение направо и налево происходит в идентичных условиях, средняя скорость направленного движения должна равняться нулю (рэтчет-эффект должен отсутствовать). Если же учитывать характер распределений взаимодействующих между собой зарядов подложки и частицы, на которые, в свою очередь, влияют временные зависимости флуктуаций, то для симметричного анализа необходимо иметь зависимость средней скорости мотора от потенциальной энергии в явном виде и принимать во внимание симметрию последней. Именно таким образом были установлены некоторые свойства симметрии броуновских фотомоторов, справедливые в режиме сверхзатухания и в рамках высокотемпературного приближения, которое позволило получить относительно

простые аналитические выражения для средней скорости [10, 11].

Симметричный анализ, проведенный нами ранее [10, 11], был ограничен тем, что мы рассматривали только стохастические дихотомные флуктуации потенциальной энергии. Однако, как было показано в работе [12], большее значение для фотомоторов имеют детерминистические флуктуации – в соответствии с детерминистическим характером циклов включения и выключения лазера. Следует также учитывать и то, что распределения заряда подложки и частицы откликаются на включение и выключение лазера не мгновенно, а релаксационно, с запаздыванием; вследствие этого рассмотрение данных флуктуаций выходит за рамки класса дихотомных процессов и требует, чтобы временная зависимость потенциальной энергии системы описывалась некоей периодической функцией, которая для общности принимается за произвольную.

Здесь мы применим иной формализм симметричного анализа, сформулированный ранее для одномерных систем и обеспечивающий гораздо большую общность [13–16]. Он оперирует такими преобразованиями симметрии, при которых средняя скорость фотомотора остается неизменной или меняет знак. Средняя скорость v рассматривается как функционал потенциальной энергии $V(x, t)$ и обозначается через $v\{V(x, t)\}$. В прежних работах [13–16] использовался функционал приложенной силы $F(x, t) = -\partial V(x, t)/\partial x$, но в данной статье удобнее рассматривать функционал потенциальной энергии, так что более ранние результаты представлены здесь в терминах $V(x, t)$.

Первое важное свойство симметрии, справедливое для произвольной системы, состоит в том, что при обращении координаты все векторные величины меняют знак. Это свойство записывается в виде

$$v\{V(-x, t)\}_{(\text{vect})} = -v\{V(x, t)\}. \quad (1)$$

Второе свойство симметрии также носит общий характер и справедливо для пространственно-периодических систем и флуктуаций, порождаемых установившимися (стационарными) периодическими во времени процессами. Это свойство заключается в том, что скорость мотора инвариантна относительно сдвига начала координат на величину x_0 и сдвига начала отсчета времени на t_0 :

$$\begin{aligned} v\{V(x, t)\}_{(\text{shift})} &= v\{V(x + x_0, t)\}_{(\text{shift})} \\ &= v\{V(x, t + t_0)\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Третье свойство относится к скрытой симметрии, которая возникает только в режиме сверхзатухания благодаря определенной симметрии решений

уравнения Смолуховского с пространственно-временной периодичностью функции $V(x, t)$:

$$v\{V(-x, -t)\}_{(o-d)} = v\{-V(x, t)\}. \quad (3)$$

В формулах (1)–(3) и всюду ниже символы (vect), (shift) и (o-d) под знаками равенств обозначают операции симметрии при векторных преобразованиях, координатных сдвигах и в режиме сверхзатухания (overdamped regime) соответственно.

Обозначим через $\varphi(x)$ потенциал электростатического поля подложки, задаваемый периодической функцией координаты x , а через $p(x', t)$ – зависящее от времени распределение заряда частицы, где x' представляет собой координату на оси с началом отсчета в центре рассматриваемой частицы. Тогда потенциальная энергия частицы может быть записана в виде

$$V(x, t) = \int p(x', t)\varphi(x + x')dx', \quad (4)$$

где интегрирование проводится по всем внутренним точкам частицы. Рассмотрим симметричные и антисимметричные электростатические потенциалы, определяемые соотношением

$$\varphi(x) = (-1)^N \varphi(-x + 2x_0). \quad (5)$$

В этом выражении значения $N = 1, 2$ соответствуют антисимметричному и симметричному случаям, в которых x_0 обозначает координаты центра и оси симметрии, присутствующие на каждом периоде функции $\varphi(x)$. Подставляя соотношение (5) в уравнение (4) и производя замену переменной интегрирования $x' \rightarrow -x'$, получаем равенство

$$V(x, t) = (-1)^N \int p(-x', t)\varphi(-x + 2x_0 + x')dx'. \quad (6)$$

Ограничимся рассмотрением антисимметричных и симметричных распределений заряда частицы:

$$p(-x', t) = (-1)^n p(x', t), \quad (7)$$

с $n = 1$ и 2 соответственно. Тогда подстановка (7) в (6) приводит к следующему свойству симметрии потенциальной энергии:

$$V(x, t) = (-1)^{n+N} V(-x + 2x_0, t), \quad (8)$$

которое в силу определения (5) можно интерпретировать как антисимметрию (при нечетном значении суммы $n + N$) или симметрию (при четном значении $n + N$) пространственной зависимости потенциальной энергии.

Воспользуемся теперь векторными и сдвиговыми преобразованиями симметрии (1), (2) для функционала скорости:

$$\begin{aligned} v\{V(x, t)\} &= v\{(-1)^{n+N} V(-x + 2x_0, t)\}_{(shift)} = \\ &= v\{(-1)^{n+N} V(-x, t)\}_{(vect)} = -v\{(-1)^{n+N} V(x, t)\}. \end{aligned} \quad (9)$$

При четных значениях $n + N$ получаем равенство $v\{V(x, t)\} = -v\{V(x, t)\}$, из которого следует, что $v\{V(x, t)\} = 0$. Это значит, что рэтчет-эффект не может существовать для частиц с симметричным распределением заряда на симметричных подложках ($n = N = 2$) или для частиц с антисимметричным распределением заряда на антисимметричных подложках ($n = N = 1$). Другими словами, на подложках с антисимметричным распределением заряда броуновские частицы могут совершать направленное движение, только если в них флуктуирует симметрично распределенный заряд, тогда как на симметричных подложках возможно направленное движение частиц с флуктуациями только антисимметричного распределения заряда.

Обозначим через $\tilde{p}(x', t)$ обращенное распределение заряда частицы, удовлетворяющее равенству

$$\tilde{p}(x', t) = p(-x', t). \quad (10)$$

Тогда потенциальная энергия частицы с обращенным распределением заряда $\tilde{V}(x, t)$ в потенциальном поле с симметрией (5) будет связана с исходной потенциальной энергией $V(x, t)$ соотношением

$$\tilde{V}(x, t) = (-1)^N V(-x + 2x_0, t), \quad (11)$$

а для средних скоростей будет справедлива следующая цепочка равенств:

$$\begin{aligned} v\{\tilde{V}(x, t)\} &= v\{(-1)^N V(-x + 2x_0, t)\}_{(shift)} = \\ &= v\{(-1)^N V(-x, t)\}_{(vect)} = -v\{(-1)^N V(x, t)\}. \end{aligned} \quad (12)$$

Поэтому средняя скорость ансамбля различно ориентированных частиц

$$\langle v \rangle = \frac{1}{2} [v\{V(x, t)\} + v\{\tilde{V}(x, t)\}] \quad (13)$$

будет равна нулю на симметричных подложках с $N = 2$. Поскольку средние скорости отдельных частиц не равны нулю, если они характеризуются антисимметричным распределением зарядов, то такой ансамбль будет расплываться со временем.

В заключение рассмотрим интересное свойство скрытой симметрии (3), существующей только в режиме сверхзатухания, которое затрагивает операцию обращения времени. Пусть временная зависимость распределения заряда частицы обладает универсальным типом симметрии [15], включающим, в частности, временную асимметрию:

$$p(x', t) = -p(x', -t + 2t_0). \quad (14)$$

Тогда $V(x, t) = -V(x, -t + 2t_0)$, и мы имеем следующую цепочку равенств:

$$\begin{aligned} v\{V(x, t)\} &= v\{-V(x, -t + 2t_0)\} \stackrel{(\text{shift})}{=} \\ &\stackrel{(\text{shift})}{=} v\{-V(x, -t)\} \stackrel{(\text{o-d})}{=} v\{V(-x, t)\} \stackrel{(\text{vect})}{=} \\ &\stackrel{(\text{vect})}{=} -v\{V(x, t)\} = 0, \end{aligned} \quad (15)$$

доказывающую, что рэтчет-эффект в режиме сверхзатухания отсутствует при любых распределениях заряда в частице и подложке.

Универсальный тип симметрии включает в себя также симметрию относительно операции сдвига на половину временного периода τ с обращением знака:

$$p(x', t + \tau/2) = -p(x', t). \quad (16)$$

При симметрии $V(x, t + \tau/2) = -V(x, t)$ обращение времени не происходит в преобразовании

$$v\{V(x, t)\} = v\{-V(x, t + \tau/2)\} \stackrel{(\text{shift})}{=} v\{-V(x, t)\}, \quad (17)$$

и оно справедливо для общего случая инерционных частиц. Равенство (17) означает только четность функционала относительно потенциальной энергии $V(x, t)$ и не предполагает обращения в нуль средней скорости в случае произвольной пространственной зависимости функции $V(x, t)$. С другой стороны, если эта пространственная зависимость является симметричной или антисимметричной, то одновременно с соотношением (17) должно выполняться и соотношение $v\{V(x, t)\} = -v\{-V(x, t)\}$, означающее нечетность того же функционала. Из одновременных утверждений о четности и нечетности функционала следует его обращение в нуль. Совокупность перечисленных свойств позволяет заключить, что для временной зависимости распределения заряда частиц, описываемой периодической функцией времени с универсальным типом симметрии, рэтчет-эффект запрещен в режиме сверхзатухания, но разрешен при учете инерции частиц, если распределения заряда частицы и подложки не являются ни симметричными, ни антисимметричными. Частным случаем временных зависимостей универсального типа симметрии является симметричный дихотомный процесс, в котором длительности состояний с включенным и выключенным лазером одинаковы (скважность импульсов равна двум), а их интенсивность достаточна для минимизации релаксационных процессов [12]. При реализации этих условий и в рамках дипольного приближения можно считать, что дипольные моменты в состояниях с включенным и выключенным лазером, μ_+ и μ_- , противоположны по знаку ($\mu_+ = -\mu_-$), а поскольку эти величины связаны с дипольными моментами μ_0 и μ_1 частицы в основном и возбужденном состояни-

ях соотношениями $\mu_- = \mu_0$, $\mu_+ = (\mu_0 + \mu_1)/2$, то условие запрета рэтчет-эффекта в режиме сверхзатухания имеет вид

$$\mu_1 = -3\mu_0. \quad (18)$$

Соотношение (18) накладывает определенные структурные ограничения на молекулы, способные проявлять фотомоторные свойства – оно может служить критерием отбора таких структур, которые чувствительны к инерционности (могут направленно двигаться только при наличии инерционных эффектов). Интересно, что соотношение дипольных моментов основного и возбужденного состояний, близкое к указанному, нередко встречается среди соединений определенных классов, например диазо-пиридиновых бетаинов [17, 18], и эту особенность следует учитывать при выборе перспективных веществ для броуновских фотомоторов.

Установленные свойства симметрии существенно обобщают симметричные закономерности, сформулированные в работах [10, 11] для высокотемпературных фотомоторов с дихотомными флуктуациями потенциальной энергии. На основе аналитических соотношений (9)–(13) можно проводить направленный поиск систем (комбинаций движущихся частиц и подложек), в которых не будет происходить симметричное подавление моторного эффекта. Так, например, можно подбирать эффективные сочетания электро- или диэлектрофоретических рэтчет-потенциалов и транспортируемых с их помощью лекарственных препаратов. Применение симметричных правил отбора представляется особенно перспективным при учете воздействия среды, в которой происходит направленное движение. Так, в условиях электро- или диэлектрофоретического процесса следует принимать во внимание сильное влияние растворителя на дипольные моменты основного и возбужденного состояний движущихся частиц, а также релаксационный характер этого эффекта, так как указанные факторы могут участвовать в формировании симметрии потенциальной энергии фотомоторной системы.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 18-57-00003-Бел а и № 18-29-02012-мк) и госзаданием 0082-2018-0003 (регистрационный номер АААА-А18-118012390045-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Huxley A.F.* // Prog. Biophys. Biophys. Chem. 1957. V. 7. P. 255.
2. *Feynman R.P., Leighton R.B., Sands M.* The Feynman Lectures on Physics. V. 1. MA, Reading: Addison-Wesley, 1963.
3. *Quastel J.H.* // Proc. R. Soc. London, Ser. B. 1965. V. 163. P. 169.

4. *Jülicher F., Ajdari A., Prost J.* // Rev. Mod. Phys. 1997. V. 69. P. 1269.
5. *Astumian R.D.* // Science. 1997. V. 276. P. 917.
6. *Reimann P.* // Phys. Rep. 2002. V. 361. P. 57.
7. *Hänggi P., Marchesoni F.* // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. P. 387.
8. *Cubero D., Renzoni F.* Brownian Ratchets: From Statistical Physics to Bio and Nano-motors. Cambridge: Cambridge University Press, 2016.
9. *Dekhtyar M.L., Ishchenko A.A., Rozenbaum V.M.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 20111.
10. *Dekhtyar M.L., Rozenbaum V.M.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 044136.
11. *Dekhtyar M.L., Rozenbaum V.M.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. P. 124306.
12. *Rozenbaum V.M., Dekhtyar M.L., Lin S.H., Trakhtenberg L.I.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. P. 064110.
13. *Denisov S., Flach S., Hänggi P.* // Phys. Rep. 2014. V. 538. P. 77.
14. *Cubero D., Renzoni F.* // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. P. 010602.
15. *Розенбаум В.М., Шапочкина И.В., Тераниши Ё., Трахтенберг Л.И.* // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. С. 525.
16. *Rozenbaum V.M., Shapochkina I.V., Teranishi Y., Trakhtenberg L.I.* // Phys. Rev. E. 2019. V. 100. P. 0221150.
17. *Utinans M., Neilands O.* // Adv. Mater. Opt. Electron. 1999. V. 9. P. 19.
18. *Pawlowska Z., Lietard A., Aloise S. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 13185.