ЖЭТФ, 2005, том 127, вып. 1, стр. 242–252

АНАЛИТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ БРОУНОВСКОГО МОТОРА С ФЛУКТУИРУЮЩИМ ПОТЕНЦИАЛОМ

*В. М. Розенбаум**, *Т. Е. Корочкова*

Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины
03164, Киев, Украина

Поступила в редакцию 5 июля 2004 г.

Предложена модель броуновского мотора, производящего полезную работу против силы нагрузки F, в асимметричном периодическом потенциале $V(x) = V(x + 2L)$, который претерпевает случайные сдвиги на полпериода L с частотой γ. Потенциальный рельеф произвольной формы повторяется с энергетическим сдвигом ΔV на обоих полупериодах L, а периодичность функции $V(x)$ обеспечивается ее скачками в точках $x = 0$ и $x = L$. Граничное условие при $x = 0$ для функции распределения броуновской частицы позволяет ввести высокий и узкий барьер V_0, запирающий обратный поток и приводящий к высокой эффективности мотора (отношению полезной работы, совершаемой против силы нагрузки F, к энергии, сообщаемой частице за счет сдвигов потенциала). В рамках этой модели получены точные аналитические выражения для потока J и эффективности η. В частном случае кусочно-линейных потенциалов представлены графические зависимости величин J и η от F и γ при различных значениях параметров ΔV и V_0. Обсуждается влияние особенностей формы потенциала и частоты его флуктуаций на основные характеристики мотора.

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

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно исследуются неравновесные флуктуации в асимметричных средах, приводящие к однонаправленному движению броуновских частиц даже в отсутствие внешнего поля [1–3]. Методологический и прикладной интерес к этим вопросам связан с изучением и конструированием так называемых броуновских моторов — «наномашин», преобразующих различные виды энергии в механическую, систем, сегрегирующих наночастицы, молекулярных насосов, работающих на энергии расщепления аденозинтрифосфата и т. д. При моделировании таких систем асимметрия вводится путем рассмотрения асимметричных потенциалов, а флуктуации возникают за счет действия изменяющихся во времени детерминистических или случайных внешних сил (rocking ratchets) [4–6] или же за счет соответствующих изменений самих потенциалов (flashing ratchets) [7–9]. Рассмотрение флуктуирующих потенциалов особенно важно для биологических приложений [10]. Источником таких флуктуаций могут быть быстро протекающие химические реакции или резко изменяющиеся электрические поля, вызывающие скачкообразные изменения констант скоростей химических реакций, связанных с направленным переносом частиц [11–15]. Флуктуирующие потенциалы в таких моделях возникают тогда, когда можно ввести фазовое пространство координат реакций [16–18].

Обычно рассматривают асимметричные потенциалы, которые флуктуируют (переключаются) между двумя состояниями $U^{\pm}(x)$ с частотой γ. За счет этих флуктуаций броуновская частица приобретает определенную энергию, часть которой диссипируется в процессе установления равновесия в каждом из потенциальных рельефов $U^{\pm}(x)$, а другая часть переходит в энергию однонаправленного движения. Основными характеристиками такого броуновского мотора являются поток J, который определяет среднюю скорость однонаправленного движения, и эффективность η, которая характеризует отношение полезной работы, совершаемой против внешней силы нагрузки F, к энергии,

*E-mail: vrozen@mail.kar.net

затрачиваемой на флуктуации потенциала. Для броуновского мотора в определенном интервале значений γ, как и для любого мотора, характерно монотонное уменьшение потока J с увеличением нагрузки F, а также немонотонное поведение функции $\eta(F)$ с максимумом η_m при некотором значении F_m. Естественно, особый интерес представляют модели с большими значениями η_m, тем более что биологические моторы, как правило, демонстрируют высокую эффективность.

Для облегчения вычислительной работы обычно используются потенциалы простого вида с минимальным числом варьируемых параметров, например, пилообразные потенциалы, характеризующиеся только амплитудой и параметром асимметрии. Благодаря линейной форме потенциалов этого типа, дифференциальные уравнения, описывающие диффузию и дрейф броуновской частицы, имеют аналитические решения, поскольку их коэффициенты являются постоянными величинами. В работе [7] рассматривались флуктуации таких потенциалов между двумя состояниями, в которых различались только значения их амплитуд. Если в одном из переключающихся состояний потенциал равен нулю (см. подробное описание этого случая в [2]), то в этом состоянии движение частицы чисто диффузионное и, соответственно, максимум функции $\eta(F)$ достигается при малых значениях $\eta_m \approx 0.05$ [19]. В работе [9] было показано, что если потенциал переключается между двумя состояниями, пространственные периоды которых одинаковы, а экстремумы определенным образом сдвинуты друг относительно друга, то броуновское движение вообще не участвует в процессе генерации направленного движения частицы. В простейшем случае выполнение этого условия обеспечивается асимметричным периодическим потенциалом, претерпевающим случайные сдвиги на полпериода L с частотой γ. Очевидно, в этом случае можно ожидать некоторого увеличения значений η_m (см. модель B флуктуирующих пилообразных потенциалов в [20]). Однако существенный рост эффективности происходит только в тех моделях, в которых каждый из сдвигающихся на L потенциалов содержит высокий барьер V_0, запирающий (при определенных условиях) обратный поток [21]. Дополнительное условие состоит в том, что пологая часть потенциального рельефа должна повторяться с энергетическим сдвигом ΔV на обоих полупериодах потенциала [22]. Для периодичного потенциального рельефа эти два условия могут быть реализованы одновременно, если допустить скачкообразное изменение потенциала хотя бы в одной точке, принадлежащей интервалу $(0, 2L)$.

В данной статье приводятся точные аналитические выражения для величин J и η, полученные в рамках упомянутой модели и проанализированные для различных типов потенциальных рельефов и значений параметров, с целью выяснения предпосылок высокой эффективности броуновского мотора. В разд. 2 дается описание рассматриваемой модели и вводятся уравнения, определяющие основные характеристики мотора. Общее решение этих уравнений и его конкретизация для случаев высоких запирающих барьеров, малых и больших частот переключения потенциалов, а также для частного случая линейных потенциалов представлены в разд. 3. В разд. 4 обсуждается влияние особенностей формы потенциала и частоты его флуктуаций на основные характеристики мотора.

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Динамика движения броуновской частицы в потенциалах

$$U^{\pm}(x) = V^{\pm}(x) + Fx$$

(индексы «+» и «−» обозначают потенциалы со сдвинутыми на полпериода компонентами $V(x)$ и относящиеся к ним величины) определяется двумя функциями распределения $\rho^{\pm}(x,t)$, удовлетворяющими уравнению Смолуховского [23] с дополнительным слагаемым, которое описывает случайные переходы частицы между потенциалами $U^{\pm}$ с частотой γ:

$$\frac{\partial \rho^{\pm}(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial j^{\pm}(x,t)}{\partial x} - \gamma\left[\rho^{\pm}(x,t) - \rho^{\mp}(x,t)\right]. \quad (1)$$

Здесь потоки $j^{\pm}(x,t)$ определяются выражением

$$j^{\pm}(x,t) = -D\exp\left[-\beta U^{\pm}(x)\right] \times \\ \times \frac{\partial}{\partial x}\left\{\exp\left[\beta U^{\pm}(x)\right]\rho^{\pm}(x,t)\right\}, \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии, $\beta = (k_B T)^{-1}$ — обратная температура, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура). В стационарном состоянии полный поток $J \equiv j^{+}(x) + j^{-}(x)$ является постоянной величиной, которую можно представить в виде [22]

$$J = 2j^{+}(0) + \gamma R(L), \\ R(x) \equiv \int_0^x \left[\rho^{-}(x') - \rho^{+}(x')\right] dx. \quad (3)$$

Выражение (3) получено интегрированием уравнения (1) по x с учетом условий $\rho^{\pm}(x+L) = \rho^{\mp}(x)$ и $j^{\pm}(x+L) = j^{\mp}(x)$, следующих из равенства $V^{\pm}(x+L) = V^{\mp}(x)$. Эти же условия определяют и выражение для энергии, затрачиваемой на переключение потенциалов $U^+ \to U^- \to U^+$ в единицу времени:

$$W_{in} = 2\gamma \int_0^L \left[V^+(x) - V^-(x)\right] \left[\rho^-(x) - \rho^+(x)\right] dx. \quad (4)$$

Поскольку полезная работа мотора, совершаемая в единицу времени против силы нагрузки F, равна $W_{out} = 2FLJ$, соотношения (3) и (4) определяют эффективность мотора $\eta = W_{out}/W_{in}$.

В стационарном состоянии система уравнений (1) и (2) эквивалентна дифференциальным уравнениям четвертого порядка относительно $\rho^{\pm}(x)$ с зависящими от x коэффициентами, которые выражаются через производные функций $U^{\pm}(x)$. Эти уравнения сводятся к уравнениям третьего порядка из-за сохранения полного потока J с изменением x. Некоторое упрощение возникает при использовании кусочно-линейных потенциалов $U^{\pm}(x)$, что приводит к дифференциальным уравнениям третьего порядка с постоянными коэффициентами. Их общее решение определяется корнями кубического уравнения, а произвольные постоянные и искомый поток J находятся с помощью численной процедуры из условий непрерывности функций $\rho^{\pm}(x)$ и их производных в точках соприкосновения линейных участков потенциалов [7]. Возможность аналитического рассмотрения задачи возникает, если потенциальный рельеф произвольной формы повторяется с энергетическим сдвигом ΔV на обоих полупериодах L, а периодичность функции $V(x)$ обеспечивается ее скачками в точках $x = 0$ и $x = L$. Тогда дифференциальные уравнения относительно $\rho^+(x) \pm \rho^-(x)$ становятся уравнениями второго порядка; одно из них решается в квадратурах относительно $U^{\pm}(x)$, а частные решения второго входят явным образом в выражения для характеристик мотора, полученные в следующем разделе. Кроме того, такой потенциальный рельеф является одним из необходимых условий для получения высокой эффективности мотора [22].

Определим функцию $V^+(x)$ на двух полупериодах соотношениями

$$V^+(x) = \begin{cases} V_0, & 0 \le x < l_0, \\ v(x), & l_0 \le x < L, \end{cases} \quad (5)$$
$$V^+(x+L) = v(x) - \Delta V, \quad 0 \le x < L,$$

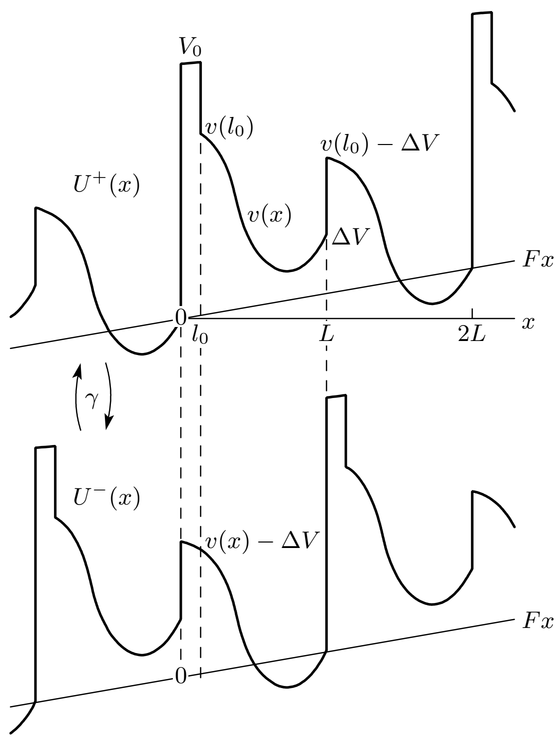

Рис. 1. Потенциалы $U^{\pm}(x) = V^{\pm}(x) + Fx$, которые включают асимметричные периодические компоненты $V^{\pm}(x) = V^{\pm}(x+2L) = V^{\mp}(x+L)$, сдвигающиеся на полпериода L с частотой γ, и внешнее поле силы нагрузки F. Каждый потенциал имеет высокий барьер V_0 в узкой области l_0. Пологий рельеф $v(x)$ повторяется на обоих полупериодах L со сдвигом ΔV. Периодичность функций $V^{\pm}(x)$ обеспечивается ее скачками. (Положения потенциальных кривых и граничных точек на них указаны относительно прямой Fx)

так что в точках $x = 0, l_0, L$ она претерпевает скачки $V_0, V_0 - v(l_0), v(l_0) - 2\Delta V$ ($v(L) = \Delta V$ в соответствии с выбором начала координат на рис. 1). В пределе $l_0 \to 0$ граничные условия в точках $x = 0$ и $x = L$ легко выводятся из выражения (2). Они представляют собой условия непрерывности потоков в этих точках, а также соотношения, учитывающие равенство $\rho^{\pm}(x+L) = \rho^{\mp}(x)$:

$$\Lambda j^+(0) = D\left\{\rho^-(L) - \exp\left[\beta v(l_0)\right] \rho^+(l_0)\right\}, \quad (6)$$

$$\rho^+(L) = \exp\left\{\beta\left[v(l_0) - 2\Delta V\right]\right\} \rho^-(l_0), \quad (7)$$

где $\Lambda \equiv l_0 \exp(\beta V_0)$. В этом же пределе имеем $V_0 l_0 \to 0$, однако допускаются произвольные значения параметра Λ, в частности, можно полагать, что $\Lambda/L \gg 1$. Поэтому соотношение (4) принимает вид $W_{in} = 2\gamma \Delta V R(L)$, и эффективность мотора вычисляется по формуле

$$\eta = \frac{FL}{\Delta V}\left[1 + \frac{2j^+(0)}{\gamma R(L)}\right]. \tag{8}$$

Значения η стремятся к единице при $FL \to \Delta V$, если отрицательный поток $j^+(x)$ в точке $x = 0$ мал. Это условие выполняется в том случае, когда барьер V_0 в точке $x = 0$ достаточно высок. Таким образом, высокая эффективность броуновского мотора возникает при одновременном выполнении двух условий [22]: а) наличия высокого и узкого барьера V_0, запирающего обратный поток; б) повторения пологого потенциального рельефа $v(x)$ произвольной формы на обоих полупериодах функции $V^+(x)$ с энергетическим сдвигом ΔV.

3. АНАЛИТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОТОРА

Введем новые переменные $\xi_{1,2}(x) = \rho^+(x) \mp \rho^-(x)$, которые при учете выражений (1) и (2) удовлетворяют на интервале $l_0 < x < L$ дифференциальным уравнениям

$$\left\{\xi_1'(x) + \beta\left[v'(x) + F\right]\xi_1(x)\right\}' = 2\tilde{\gamma}\xi_1(x), \tag{9}$$

$$\xi_2'(x) + \beta\left[v'(x) + F\right]\xi_2(x) = -J/D, \tag{10}$$

где $\tilde{\gamma} \equiv \gamma/D$. Общее решение уравнения (9) выражается через два частных решения $\varphi_i(x)$ того же уравнения,

$$\xi_1(x) = \sum_{i=1}^{2} C_i\varphi_i(x), \tag{11}$$

и содержит две произвольные постоянные, C_1 и C_2. Еще две произвольные постоянные, C_3 и J, входят в общее решение уравнения (10):

$$\xi_2(x) = \exp\left\{-\beta\left[v(x) + Fx\right]\right\} \times \\ \times \left[C_3 - \frac{J}{D}\int_{l_0}^{x} \exp\left\{\beta\left[v(x') + Fx'\right]\right\} dx'\right]. \tag{12}$$

Уравнение (3) связывает только постоянные C_1 и C_2. Чтобы показать это, удобно ввести две функции, выражающиеся через частные решения $\varphi_i(x)$:

$$\chi_i(x) = \varphi_i'(x) + \beta\left[v'(x) + F\right]\varphi_i(x), \\ \Phi_i(x) = \int_{l_0}^{x} \varphi_i(x')\, dx', \quad i = 1, 2. \tag{13}$$

Тогда из (2) следует выражение для $j^+(x)$:

$$2j^+(x) = J - D\sum_{i=1}^{2} C_i\chi_i(x), \tag{14}$$

а уравнение (3) принимает вид

$$\sum_{i=1}^{2} C_i\left[\chi_i(0) + \tilde{\gamma}\Phi_i(L)\right] = 0. \tag{15}$$

При учете равенства $\chi_i'(x) = 2\tilde{\gamma}\varphi_i(x)$, следующего из выражений (9) и (13), уравнение (15) можно переписать в эквивалентном виде:

$$\sum_{i=1}^{2} C_i\left[\chi_i(0) + \chi_i(L)\right] = 0. \tag{16}$$

Итак, равенства (15) или (16) дают первое уравнение относительно постоянных C_1 и C_2. Второе уравнение определяется условием нормировки, которое связывает постоянные C_3 и J:

$$\int_{l_0}^{L} \xi_2(x)\, dx = C_3Z_- - \frac{J}{D}Z_{-+} = \frac{1}{2}, \tag{17}$$

где (Z_+ см. ниже)

$$Z_\pm \equiv \int_{l_0}^{L} \exp\left\{\pm\beta\left[v(x) + Fx\right]\right\} dx, \\ Z_{-+} \equiv \int_{l_0}^{L} dx \exp\left\{-\beta\left[v(x) + Fx\right]\right\} \times \\ \times \int_{l_0}^{x} dx' \exp\left\{\beta\left[v(x') + Fx'\right]\right\}. \tag{18}$$

Еще два уравнения относительно четырех постоянных, C_1, C_2, C_3 и J, следуют из граничных условий (6) и (7).

В результате решения системы уравнений (6), (7), (15) (или (16)) и (17) основные характеристики мотора могут быть записаны в следующем виде:

$$
\begin{aligned}
&j^{+}(0)=\frac{D}{4\Sigma}\left[A-4\tilde{\gamma}Z_{+}\exp(-\beta FL)\operatorname{sh}(\beta\Delta V)\right],\\
&R(L)=\frac{1}{\Sigma}\left\{\Lambda\left[\exp(\beta\Delta V-\beta FL)-1\right]+2Z_{+}\exp(-\beta FL)\operatorname{sh}(\beta\Delta V)\right\},\\
&J=\frac{D}{2\Sigma}\left\{2\tilde{\gamma}\Lambda\left[\exp(\beta\Delta V-\beta FL)-1\right]+A\right\},\\
&\eta=\frac{FL}{\Delta V}\,\frac{\exp(\beta\Delta V-\beta FL)-1+(2\tilde{\gamma}\Lambda)^{-1}A}{\exp(\beta\Delta V-\beta FL)-1+2\Lambda^{-1}Z_{+}\exp(-\beta FL)\operatorname{sh}(\beta\Delta V)},
\end{aligned}
\tag{19}
$$

где

$$
\begin{aligned}
&\Sigma=2\tilde{\gamma}\Lambda\left\{Z_{+}Z_{-}\exp(\beta\Delta V-\beta FL)-\right.\\
&\left.-\,Z_{-+}\left[\exp(\beta\Delta V-\beta FL)-1\right]\right\}+\\
&+\Lambda Z_{-}\left\{\Psi_0\exp\left[\beta v(l_0)\right]+\Psi_L\exp(2\beta\Delta V)\right\}+\\
&+Z_{+}Z_{-}B-Z_{-+}A,\\
&A=2\Psi_0\exp\left[\beta v(l_0)\right]\times\\
&\times\left[\exp(-\beta FL)\operatorname{ch}(\beta\Delta V)-1\right]+\\
&+2\Psi_L\exp(\beta\Delta V)\left[\exp(-\beta FL)-\operatorname{ch}(\beta\Delta V)\right],\\
&B=2\exp(-\beta FL)\left\{\Psi_0\exp\left[\beta v(l_0)\right]\operatorname{ch}(\beta\Delta V)+\right.\\
&\left.+\,\Psi_L\exp(\beta\Delta V)\right\},\\
&\Psi_j=\frac{\begin{vmatrix}\chi_1(0)+\chi_1(L) & \varphi_1(j)\\ \chi_2(0)+\chi_2(L) & \varphi_2(j)\end{vmatrix}}{\begin{vmatrix}\chi_1(0) & \Phi_1(L)\\ \chi_2(0) & \Phi_2(L)\end{vmatrix}},\quad j=0,L.
\end{aligned}
\tag{20}
$$

Аналитическое представление (19) позволяет рассчитывать характеристики мотора для произвольного вида потенциала $v(x)$ и параметра Λ, задающего степень запирания обратного потока.

3.1. Предел большой эффективности ($\Lambda/L \gg 1$)

Основной результат, следующий из представления (19), состоит в том, что если значения Λ достаточно велики, то эффективность мотора стремится к единице при $FL \to \Delta V$ вне зависимости от формы потенциала $v(x)$. Это условие реализуется, когда высокий запирающий барьер V_0 малой ширины l_0 является самым крутым участком потенциального рельефа $V^{+}(x)$. Тогда в пределе $FL \to \Delta V$ эффективность можно приближенно представить в виде

$$
\begin{aligned}
&\eta\approx\frac{FL}{\Delta V}\,\frac{F_s-F}{F_0-F},\quad F_0L=\Delta V(1+\delta_0),\\
&F_sL=\Delta V(1-\delta_s),\\
&\delta_0=\frac{Z_{+}}{\Lambda}\,\frac{1-\exp(-2\beta\Delta V)}{\beta\Delta V}\ll 1,\\
&\delta_s=-\frac{A}{2\tilde{\gamma}\Lambda\beta\Delta V}\ll 1
\end{aligned}
\tag{21}
$$

и ее максимальное значение достигается при

$$
\begin{aligned}
&\eta_m=\left(\sqrt{1+\delta_0}-\sqrt{\delta_0+\delta_s}\right)^2,\\
&F_mL=\Delta V\left[1+\delta_0-\sqrt{(1+\delta_0)(\delta_0+\delta_s)}\right].
\end{aligned}
\tag{22}
$$

Наличие высокого запирающего барьера позволяет объяснить высокую эффективность данной модели броуновского мотора в терминах сильной связи двух процессов, один из которых обеспечивает подвод энергии к мотору, а второй — генерацию мотором полезной энергии. Обобщенными термодинамическими движущими силами этих процессов являются величины $X_2 = \beta\Delta V$ и $X_1 = -\beta FL$. Соответствующие обобщенные потоки определяются величинами $J_2 = \gamma R(L)$ и $J_1 = J$, которые задаются соотношениями (19). Производство энтропии в этих двух процессах и ее связь с эффективностью мотора можно записать следующим образом [24]:

$$
\begin{aligned}
&\frac{dS}{dt}=J_1X_1+J_2X_2=J_2X_2(1-\eta),\\
&\eta=-\frac{J_1X_1}{J_2X_2}.
\end{aligned}
\tag{23}
$$

Состояние термодинамического равновесия определяется условиями $X_2 = X_1 = 0$, при которых $J_2 = J_1 = 0$. Поэтому вблизи равновесия допустимо разложение обобщенных потоков по малым обобщенным силам. Предполагая, что такие разложения линейны, имеем

$$
J_i=\sum_{j=1}^{2}L_{ij}X_j,\quad i=1,2,
\tag{24}
$$

где коэффициенты разложения L_{ij} удовлетворяют соотношению симметрии Онзагера $L_{12} = L_{21}$ и неравенствам $L_{11} > 0$, $L_{22} > 0$, $L_{12}^2 \le L_{11}L_{22}$ обеспечивающим неотрицательность квадратичной формы $dS/dt \ge 0$. В работе [24] в качестве меры связи двух процессов вводится параметр $q \equiv L_{12}/\sqrt{L_{11}L_{22}}$ $(-1 \le q \le 1)$, через который выражается максимальное значение эффективности:

$$\eta_m = \frac{q^2}{\left(1 + \sqrt{1 - q^2}\right)^2}. \tag{25}$$

При $q \to \pm 1$ величина η_m стремится к единице по закону $\eta_m \to 1 - 2\sqrt{1 - q^2}$.

Разлагая соотношения (19), (20) по X_1 и X_2, получаем

$$q = \Lambda \left\{ \left[\Lambda + \tilde{\gamma}^{-1}(\Psi_0 \exp[\beta v(l_0)] + \Psi_L)\right] \times \right. \\ \left. \times (\Lambda + 2Z_+)\right\}^{-1/2} \xrightarrow[\Lambda\to\infty]{} 1 - \frac{1}{2}(\delta_0 + \delta_s). \tag{26}$$

Малые параметры δ_0 и δ_s в этом выражении определяются формулами (21), которые в пределе $X_{1,2} \to 0$ принимают вид

$$\delta_0 = \frac{2Z_+}{\Lambda} \ll 1, \\ \delta_s = \frac{\Psi_0 \exp\left[\beta v(l_0)\right] + \Psi_L}{\tilde{\gamma}\Lambda} \ll 1. \tag{27}$$

Таким образом, вблизи равновесия связь двух процессов, энергии которых преобразуются мотором, обеспечивается именно наличием высокого барьера, запирающего обратный поток. Соотношения (21), (22) справедливы и вдали от равновесия, когда обобщенные термодинамические силы X_1 и X_2 не малы. Сравнивая значения параметров δ_0 и δ_s, определяемых формулами (21) и (27), легко убедиться, что они минимальны вблизи равновесия. Поэтому именно вблизи равновесия достигается наибольшая эффективность мотора при наличии запирающего барьера.

3.2. Малые и большие частоты переключения потенциалов

Малость параметра δ_s в соотношении (21) предполагает, что значения γ ограничены снизу. Физический смысл этого ограничения состоит в том, что за среднее время жизни γ^{-1} потенциалов $U^{\pm}$ частица не успевает преодолевать высокий и узкий барьер V_0, и он блокирует ее обратное движение. Характерное время τ установления равновесия в пологом потенциальном рельефе $v(x) + Fx$ оценивается выражением

$$\tau = Z_+ Z_-/2D \geq L^2/2D.$$

Поэтому характерное время, за которое может быть преодолен барьер V_0, оценивается как τ/δ_0 и неравенство $\delta_s \ll 1$ эквивалентно условию $\gamma^{-1} \ll \tau/\delta_0$. Поведение решения (19) существенно изменяется в зависимости от величины безразмерного параметра $\gamma\tau$. В предельном случае низких частот, $\gamma\tau \ll 1$, частные решения $\varphi_i(x)$ стремятся к частным решениям (12). Это приводит к следующим асимптотикам функций $\Psi_{0,L}$:

$$\Psi_0 \xrightarrow[\gamma\to 0]{} 2Z_-^{-1} \exp\left[-\beta v(l_0)\right], \\ \Psi_L \xrightarrow[\gamma\to 0]{} 2Z_-^{-1} \exp(-\beta\Delta V - \beta FL), \tag{28}$$

которые можно использовать, чтобы найти величину $\gamma R(L)$. Для вычисления с той же точностью величины $j^+(0)$ требуются, кроме того, линейные по γ поправки к выражениям (28), зависящие от частных решений $\varphi_i(x)$. Тем не менее полный поток, рассчитанный по формуле (3) без учета таких поправок, дает при $\gamma\tau \ll 1$ качественно правильное поведение решений, рассмотренное в [22].

В противоположном предельном случае высоких частот, $\gamma\tau \geq \tilde{\gamma}L^2/2 \gg 1$, имеем $\varphi_i(x) \approx \approx \exp\left(\pm\sqrt{2\tilde{\gamma}}\,x\right)$ и функции $\Psi_{0,L}$ становятся независимыми от параметров пологого потенциального рельефа:

$$\Psi_{0,L} \xrightarrow[\gamma\to\infty]{} \sqrt{2\tilde{\gamma}}. \tag{29}$$

Тогда параметр A в (20) легко выражается через наклон $f_{0L} \equiv \left[v(l_0) - \Delta V\right]/L$ пологого потенциального рельефа:

$$A = 2\sqrt{2\tilde{\gamma}} \times \\ \times \left\{\exp(\beta\Delta V - \beta FL)\left[\exp(\beta f_{0L}L)\operatorname{ch}(\beta\Delta V) + 1\right] - \right. \\ \left. - \exp(\beta\Delta V)\left[\exp(\beta f_{0L}L) + \operatorname{ch}(\beta\Delta V)\right]\right\}, \tag{30}$$

и максимальное значение эффективности при $\delta_s \ll \delta_0 \ll 1$ можно записать в виде

$$\eta_m \approx 1 - 2\sqrt{\delta_0} + \frac{2}{\sqrt{2\tilde{\gamma}}\,\Lambda}\left\{\exp(\beta f_{0L}L)\operatorname{ch}(\beta\Delta V) + \right. \\ \left. + 1 - \frac{\left[\exp(\beta f_{0L}L) + \exp(\beta\Delta V)\right]\operatorname{sh}(\beta\Delta V)}{\sqrt{\delta_0}\,\beta\Delta V}\right\}. \tag{31}$$

Вследствие малости параметра δ_0, определенного в (21), выражение в фигурных скобках, как правило, отрицательно и параметр η_m увеличивается с ростом $\tilde{\gamma}$, стремясь к предельному значению $1 - 2\sqrt{\delta_0}$. Исключением является случай $f_{0L}L \sim \Delta V$, в котором выражение в фигурных скобках становится положительным при $\Lambda/L \ll \beta\Delta V \exp(2\beta\Delta V)$. В этом случае параметр η_m характеризуется немонотонным поведением: принимает максимальное значение при некотором $\tilde{\gamma}$, а затем убывает до значения $1 - 2\sqrt{\delta_0}$ с ростом $\tilde{\gamma}$. В пределе $\sqrt{\tilde{\gamma}}\,\Lambda \to \infty$ выражение (31) сводится к асимптотике, представленной в [22].

3.3. Линейный потенциал $v(x)$

Решение (19) содержит важную информацию о поведении основных характеристик броуновского мотора в зависимости от особенностей потенциального рельефа $v(x)$. Чтобы продолжить аналитическое рассмотрение этих характеристик, выберем в качестве потенциала $v(x)$ линейную функцию

$$\begin{aligned} &\beta\left[v(x)+Fx\right]=\beta v(l_0)+f(x-l_0),\\ &f\equiv\beta F+\frac{\beta\left[v(L)-v(l_0)\right]}{L-l_0}. \end{aligned} \tag{32}$$

Тогда при $l_0 \to 0$ частные решения уравнения (9) и функции параметров потенциала $v(x)$, входящие в выражения (19) и (20), примут вид

$$\begin{aligned} &\varphi_{1,2}(x)=\exp\left[(-f\pm\Delta)x/2\right], \quad \Delta\equiv\sqrt{f^2+8\tilde\gamma},\\ &Z_{\pm}=\pm\exp\left[\pm\beta v(l_0)\right]\left[\exp(\pm fL)-1\right]/f,\\ &Z_{-+}=\frac{L}{f}-\frac{1}{f^2}\left[1-\exp(-fL)\right],\\ &\Psi_{0,L}=\frac{1}{2\,\mathrm{sh}(L\Delta/2)}\left\{\left[\exp\left(\pm\frac{fL}{2}\right)+\right.\right.\\ &\left.\left.+\ \mathrm{ch}\left(\frac{L\Delta}{2}\right)\right]\Delta\pm f\,\mathrm{sh}\left(\frac{L\Delta}{2}\right)\right\}. \end{aligned} \tag{33}$$

Чтобы уменьшить число параметров потенциала, рассмотрим два частных случая — ступенчатый потенциал с $v(l_0)=v(L)$ и предельно асимметричный пилообразный потенциал с $v(l_0)=2v(L)=2\Delta V$.

3.3.1. Ступенчатый потенциал

Рассматриваемый частный случай интересен тем, что в нем поток J при $F=0$ может быть представлен в простом аналитическом виде, характеризующем основные тенденции поведения потока в зависимости от ряда параметров модели:

$$J=\frac{D}{L^2}\,\frac{\tilde\Lambda}{\tilde\Lambda+\left[\tilde\Lambda+\exp(\beta\Delta V)+1\right]\Gamma^{-1}\,\mathrm{cth}\,\Gamma}\times\\ \times\,\mathrm{th}\,\frac{\beta\Delta V}{2}, \tag{34}$$

где

$$\tilde\Lambda\equiv\Lambda/L,\quad \Gamma\equiv L\sqrt{\tilde\gamma/2}\,.$$

Поскольку потенциал $V(x)$ становится симметричным в отсутствие дополнительного барьера ($\Lambda=0$) или в отсутствие энергетического сдвига между двумя полупериодами ($\Delta V=0$), поток обращается в нуль при этих условиях. Он также стремится к нулю при $\exp(\beta\Delta V)\gg\tilde\Lambda$, когда $\Gamma\ll1$, или

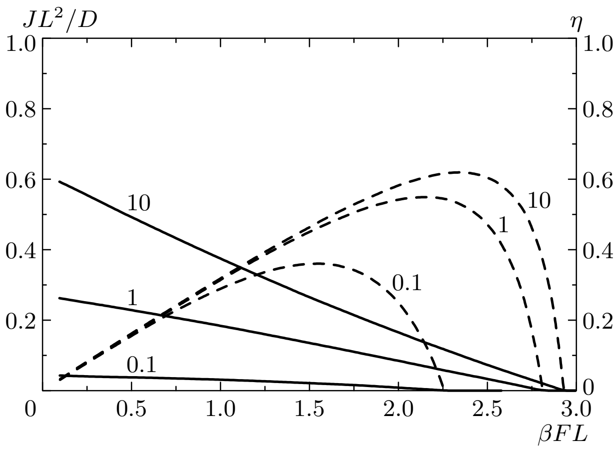

Рис. 2. Зависимости потока J (сплошные линии) и эффективности η (штриховые линии) от силы нагрузки F, рассчитанные для ступенчатого потенциала по соотношениям (19), (20) и (32), (33) при различных значениях $\tilde\gamma L^2$ (указаны около кривых) и фиксированных значениях параметров $\beta\Delta V=3$ и $\Lambda/L=1000$

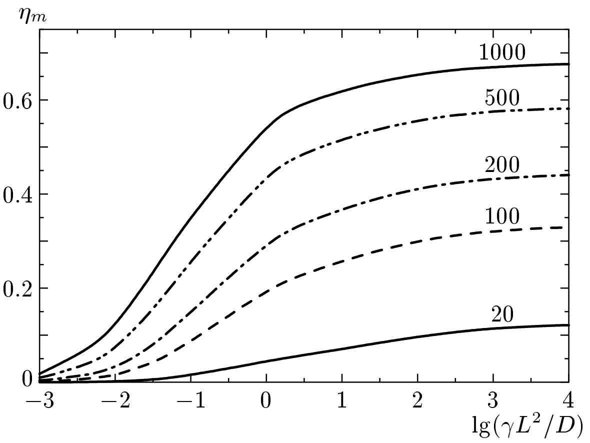

Рис. 3. Зависимости $\eta_m=\max\eta(F)$ от частоты γ переключения потенциалов для ступенчатого потенциала при различных значениях Λ/L (указаны около кривых) и фиксированном значении параметра $\beta\Delta V=3$

при $\exp(\beta\Delta V)\gg\Gamma\tilde\Lambda$, когда $\Gamma\gg1$. В пределе $\tilde\gamma\to\infty$ поток стремится к ненулевому значению $(D/L^2)\,\mathrm{th}(\beta\Delta V/2)$.

На рис. 2 представлены характерные зависимости J и η от силы нагрузки F, рассчитанные по уравнениям (19), (20) и (32), (33) при различных значениях $\tilde\gamma L^2$ и фиксированных значениях параметров $\beta\Delta V$ и Λ/L. По мере роста γ поток и эффектив-

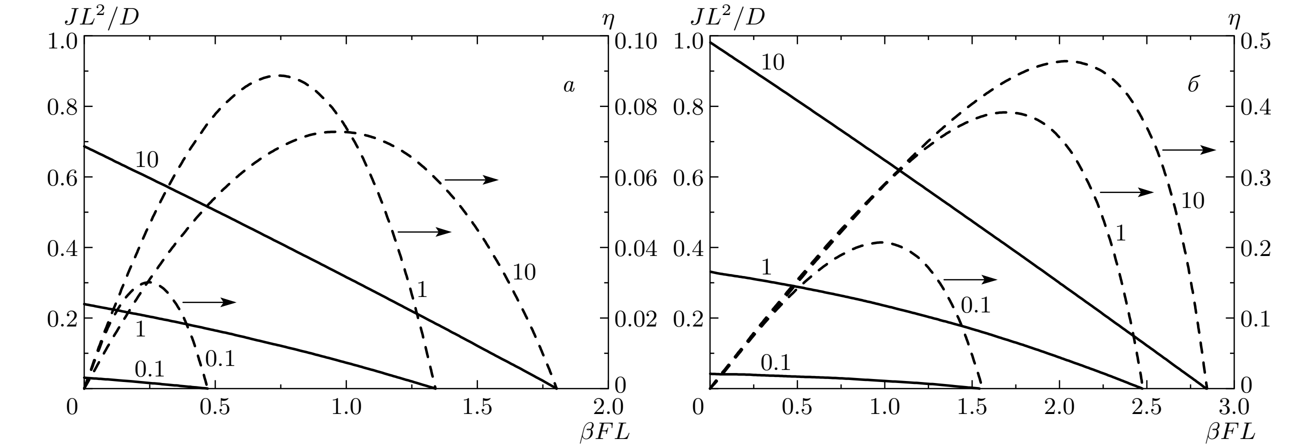

Рис. 4. Зависимости потока J (сплошные линии) и эффективности η (штриховые линии) от силы нагрузки F для предельно асимметричного пилообразного потенциала при различных значениях $\tilde{\gamma}L^2$ (указаны около кривых), и фиксированных значениях параметров $\beta\Delta V = 3$ и $\Lambda/L = 0$ (*а*), $\Lambda/L = 1000$ (*б*)

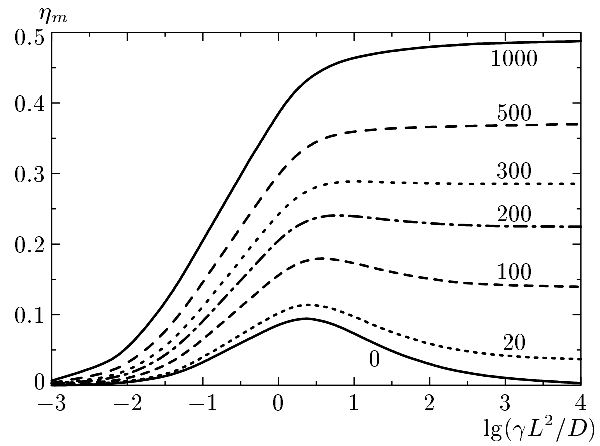

Рис. 5. Зависимости $\eta_m = \max\eta(F)$ от частоты γ переключения потенциалов для предельно асимметричного пилообразного потенциала при различных значениях Λ/L (указаны около кривых) и фиксированном значении параметра $\beta\Delta V = 3$

ность возрастают, причем последняя характеризуется немонотонным поведением с максимумом η_m, который также возрастает с ростом γ. Монотонные зависимости $\eta_m(\gamma)$ тем ближе к идеальному пределу $\eta = 1$, чем больше значения параметра Λ (рис. 3).

3.3.2. Предельно асимметричный пилообразный потенциал

В данном случае параметр ΔV управляет одновременно асимметрией потенциала и величиной барьера, запирающего обратный поток. Поэтому даже в отсутствие дополнительного барьера V_0 ($\Lambda = 0$) поведение основных характеристик мотора носит нетривиальный характер. Например, зависимость максимума η_m функции $\eta(F)$ с ростом γ является немонотонной (рис. 4*а*) в отличие от случая ступенчатого потенциала (см. рис. 2) или предельно асимметричного пилообразного потенциала с высоким дополнительным барьером (рис. 4*б*). Эту закономерность наглядно иллюстрирует рис. 5, на котором показано немонотонное поведение зависимости $\eta_m(\gamma)$ в определенной области малых значений Λ (в согласии с пределом больших γ, представленным соотношением (31)). Влияние дополнительного барьера на эффективность мотора хорошо видно из зависимости максимума функции двух переменных $\eta(F, \gamma)$ от величины параметра ΔV (рис. 6). В области малых ΔV высокая эффективность обеспечивается исключительно наличием дополнительного барьера V_0, тогда как при больших ΔV роль дополнительного барьера становится незначительной по сравнению с ΔV и высокая эффективность обусловлена запиранием обратного потока самого пилообразного потенциала. Отметим, что в этих двух предельных случаях законы, по которым величина η_m стремится к единице, совершенно различны. В первом из них отклонение значения η_m от единицы экспоненциально быстро убывает с ростом V_0 (см. (21), (22)), а во втором — описывается асимптотикой $\eta_m \to 1 - \ln(\beta\Delta V)/\beta\Delta V$ (при этом значения F_m и γ_m, при которых функция $\eta(F, \gamma)$ максимальна, определяются асимптотиками $\beta(\Delta V - F_m L) \to \ln(\beta\Delta V)$ и

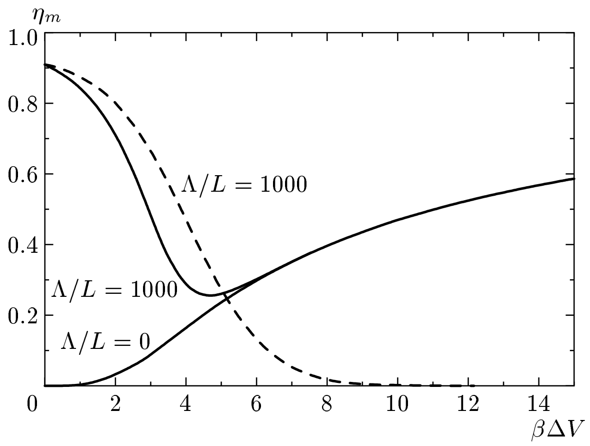

Рис. 6. Зависимости $\eta_m = \max \eta(F, \gamma)$ от величины сдвига потенциалов на двух полупериодах при различных значениях Λ/L для предельно асимметричного пилообразного потенциала (сплошные линии) и ступенчатого потенциала (штриховая линия)

$\tilde{\gamma}_m L^2 \to \ln(\beta\Delta V)/2\beta\Delta V)$. Для ступенчатого потенциала параметр ΔV не связан с наличием запирающего барьера. Поэтому эффективность η_m монотонно убывает с ростом ΔV (рис. 6).

Разлагая функции (33) по параметру $8\tilde{\gamma}/f^2 \ll 1$, легко получить следующее представление для J и η при $\Lambda = 0$ и $FL \ll \Delta V$:

$$J = \frac{\gamma\,[\mathrm{sh}(\beta\Delta V) - \beta\Delta V] - \tau^{-1}\,\mathrm{sh}(\beta FL)}{2\,[1 + \mathrm{ch}(\beta\Delta V)]},$$
$$\eta = \frac{FL}{\Delta V}\left[1 - \frac{\beta\Delta V}{\mathrm{sh}(\beta\Delta V)} - \frac{1}{\gamma\tau}\,\frac{\mathrm{sh}(\beta FL)}{\mathrm{sh}(\beta\Delta V)}\right], \tag{35}$$

где

$$\tau = \left[\frac{\mathrm{sh}(\beta\Delta V/2)}{\beta\Delta V/2}\right]^2 \frac{L^2}{2D}.$$

Обратим внимание, что вблизи равновесия разложение величины J по малым обобщенным силам $X_2 = \beta\Delta V$ и $X_1 = -\beta FL$ дает

$$J \approx \frac{1}{24}\gamma(\beta\Delta V)^3 - \frac{\beta DF}{2L}\,. \tag{36}$$

Поскольку поток пропорционален кубу параметра ΔV, можно заключить, что два процесса, ответственных за преобразование энергии мотором, связаны между собой очень слабо, а максимальное значение эффективности весьма мало

$$\eta_m \to \frac{1}{288}(\beta\Delta V)^4\tilde{\gamma}L^2.$$

Только вдали от равновесия эффективность стремится к единице при $\beta\Delta V \to \infty$ (см. рис. 6). Выражение (35), определяющее η, сводится к приведенному в [22] для случая низких частот только в том случае, если $\beta\Delta V \gg 1$ (так как в [22] поток вычислялся по формуле (3), в которой величина $j^+(0)$ рассчитывалась в нулевом приближении по γ). Введение дополнительного высокого и узкого барьера обеспечивает высокую эффективность мотора с предельно асимметричным пилообразным потенциалом не только вдали, но и вблизи равновесия.

3.4. Непрерывные потенциалы

Точное аналитическое описание основных характеристик броуновского мотора возможно, благодаря тому что флуктуирующий потенциал претерпевает скачкообразные изменения. Кроме того, граничное условие (6) предполагает введение дополнительного высокого и узкого барьера, играющего ключевую роль для обеспечения высокой эффективности мотора. С другой стороны, скачкообразные изменения потенциала можно рассматривать как некоторое предельное поведение реальных непрерывных потенциалов. В этой связи представленное исследование было бы неполным без анализа устойчивости полученных решений по отношению к небольшим изменениям формы потенциала, посредством которых непрерывное поведение становится скачкообразным.

Для броуновской частицы, характеризуемой коэффициентом диффузии D, переключения потенциалов с частотой γ определяют характерный размер области $\tilde{\gamma}^{-1/2} = \sqrt{D/\gamma}$, на которой функции распределения и потоки претерпевают существенные изменения за счет флуктуаций потенциала. Чтобы выполнялись граничные условия (6), (7), эти расстояния должны быть много больше расстояний l, на которых те же величины существенно изменяются вследствие резкого изменения потенциалов. Оценивая наклон потенциального рельефа на участках l, стягивающихся в точку при переходе к пределу скачкообразного потенциала, величиной V_0/l, получаем условие

$$\gamma \ll D(\beta V_0/l)^2, \tag{37}$$

которое выполняется в широкой области частот γ. Если учесть, что потоки не должны существенно изменяться на ширине l_0 барьера V_0 ($l_0 \ll \tilde{\gamma}^{-1/2}$), возникает более сильное условие:

$$\gamma \ll D/l_0^2. \tag{38}$$

При вычислении эффективности мотора следует также иметь в виду, что ненулевая ширина барьера V_0 вносит вклад, пропорциональный $V_0 l_0$, в энергию W_{in}, затрачиваемую на переключение потенциалов $U^{\pm}$. Вследствие этого при переключении потенциалов между значениями V_0 и v_0 и при учете условия (38), малый параметр δ_0, который в пределе $l_0 \to 0$ был представлен соотношением (21), можно оценить следующим образом:

$$\delta_0 \sim \frac{L}{l_0}\exp(-\beta V_0) + \frac{\beta V_0 l_0}{L}\exp(-\beta v_0). \tag{39}$$

Поэтому с увеличением барьера V_0 при малых фиксированных значениях l_0 параметр δ_0 сначала уменьшается (примерно до $(l_0/L)\exp(-\beta v_0)$ при $\beta(V_0 - v_0) = 2\ln(L/l_0)$), а затем начинает возрастать. Итак, увеличение эффективности мотора с ростом параметра Λ (см. рис. 5) имеет место только при не очень больших значениях Λ. Энергетические потери, связанные с ненулевой шириной высокого барьера V_0, можно существенно уменьшить, если $\exp(-\beta v_0) \ll 1$, т. е. если переходы в области l_0 происходят между двумя барьерами. Идея такого механизма увеличения эффективности мотора рассматривалась в [21] для модели флуктуирующего двухъямного потенциала.

4. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Основные характеристики броуновского мотора существенно зависят от формы флуктуирующего периодического потенциала. Для возникновения однонаправленного движения броуновских частиц такой потенциал должен вносить асимметрию направлений, а для эффективной работы мотора необходимо наличие еще ряда факторов, препятствующих обратному движению частиц и уменьшающих энергетические потери, вызванные флуктуациями потенциала. Изучение этих факторов посредством численных расчетов потоков и эффективностей для потенциалов различной формы и различных видов флуктуаций представляет собой крайне неблагодарную работу, поскольку она не только весьма трудоемка, но и всегда оставляет под вопросом оптимальность полученных результатов. Необходим общий подход, который, с одной стороны, определял бы основные требования к форме потенциала, а с другой, — допускал бы аналитическое решение задачи и тем самым позволял бы легко выбрать оптимальный режим работы мотора. Подход, предложенный в данной статье, полностью удовлетворяет таким критериям.

Действительно, повторение формы потенциала $V(x)$ на обоих полупериодах с энергетическим сдвигом ΔV позволяет получить точное аналитическое решение задачи для флуктуаций, представленных случайными сдвигами потенциала на те же полпериода, в предположении, что периодичность функции $V(x)$ обеспечивается ее скачками в точках $x = 0$ и $x = L$, а высокий и узкий барьер V_0 вводится граничным условием при $x = 0$. Одновременно создаются предпосылки для высокой эффективности мотора: барьер V_0 препятствует обратному движению броуновской частицы, а идентичность формы потенциала на обоих полупериодах при $FL \approx \Delta V$ позволяет избежать энергетических потерь, связанных с релаксацией после переключения потенциалов. Таким образом, для оптимальной работы мотора важны только два элемента структуры потенциального рельефа: параметр ΔV, характеризующий асимметрию потенциала и ответственный за генерацию однонаправленного движения, и параметр $\Lambda = l_0\exp(\beta V_0)$, характеризующий степень блокирования обратного потока. Порядки величин потока (при $\tilde{\gamma}L^2 \ll 1$) и максимально возможной эффективности можно оценить следующим образом:

$$\begin{gathered} J \sim \frac{\gamma}{2}\,\mathrm{th}\,\frac{\beta(\Delta V - FL)}{2}, \\ \eta_m \sim 1 - \sqrt{\frac{L}{l_0}}\,\exp\left(-\frac{\beta V_0}{2}\right). \end{gathered} \tag{40}$$

Здесь мы полагаем, что $l_0 \to 0$, $V_0 \to \infty$, однако $l_0 V_0 \to 0$, а параметр Λ может принимать произвольные значения (которые должны быть большими, чтобы эффективность мотора была высокой). Очевидно, что эти условия отражают идеализированную ситуацию предельно эффективного мотора. В действительности для барьеров V_0 ненулевой ширины l_0 нарушается условие идентичности формы на двух полупериодах и возникают энергетические потери, ухудшающие характеристики мотора. По тем же причинам эффективность мотора понижается и при замене скачкообразных изменений потенциала на непрерывные. Ухудшение характеристик можно свести к минимуму, используя двухъямный периодический потенциал, рассмотренный в [21]. В самом деле, если кривизна потенциала в экстремальных точках значительно превышает отношение F/L, то положения этих точек можно считать не зависящими от F. Поскольку ямы отстоят друг от друга на полпериода L, броуновская частица при переключении потенциалов совершает переходы между малыми окрестностями минимумов этих ям. Идентичность формы остальных участков потенциала уже не является необходимой, поэтому можно легко обеспечить наличие высокого барьера в точке $x = 0$, а также удовлетворить периодическим граничным условиям.

Параметры ΔV и FL можно рассматривать как обобщенные силы, выводящие систему из состояния равновесия, характеризуемого нулевым потоком J. Наличие высокого барьера V_0 обеспечивает сильную связь двух процессов, энергии которых преобразуются мотором. При этом наибольшая эффективность достигается именно вблизи равновесия. Напротив, высокая эффективность броуновского мотора с предельно асимметричным пилообразным потенциалом (без дополнительного барьера V_0) возникает по совершенно иному механизму. В этом случае один и тот же параметр ΔV управляет асимметрией потенциала и величиной барьера, запирающего обратный поток. За счет этого наибольшая возможная эффективность с ростом ΔV медленно стремится к единице по закону $\eta_m \to 1 - \ln(\beta\Delta V)/\beta\Delta V$, т. е. достигает максимума вдали от равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Reimann, Phys. Rep. **361**, 57 (2002).

2. R. D. Astumian, Science **276**, 917 (1997).

3. F. Jülicher, A. Ajdari, and J. Prost, Rev. Mod. Phys. **69**, 1269 (1997).

4. M. O. Magnasco, Phys. Rev. Lett. **71**, 1477 (1993).

5. C. R. Doering, W. Horsthemke, and J. Riordan, Phys. Rev. Lett. **72**, 2984 (1994).

6. I. M. Sokolov, Phys. Rev. E **63**, 021107 (2001).

7. R. D. Astumian and M. Bier, Phys. Rev. Lett. **72**, 1766 (1994).

8. J. Prost, J.-F. Chawin, L. Peliti, and A. Adjari, Phys. Rev. Lett. **72**, 2652 (1994).

9. J.-F. Chauwin, A. Ajdari, and J. Prost, Europhys. Lett. **27**, 421 (1994).

10. T. Y. Tsong and R. D. Astumian, Prog. Biophys. Molec. Biol. **50**, 1 (1987).

11. T. Y. Tsong and R. D. Astumian, Bioelectrochem. Bioenerg. **15**, 457 (1986).

12. V. S. Markin, T. Y. Tsong, R. D. Astumian, and R. J. Robertson, Chem. Phys. **93**, 5062 (1990).

13. V. S. Markin and T. Y. Tsong, Biophys. J. **59**, 1308 (1991).

14. V. S. Markin and T. Y. Tsong, Bioelectrochem. Bioenerg. **26**, 251 (1991).

15. Y. Chen and T. Y. Tsong, Biophys. J. **66**, 2151 (1994).

16. M. O. Magnasco, Phys. Rev. Lett. **72**, 2656 (1994).

17. R. D. Astumian and M. Bier, Biophys. J. **70**, 637 (1996).

18. D. Keller and C. Bustamante, Biophys. J. **78**, 541 (2000).

19. J. M. R. Parrondo, J. M. Blanko, F. J. Chao, and R. Brito, Europhys. Lett. **43**, 248 (1998).

20. A. Parmeggiani, F. Jülicher, A. Ajdari, and J. Prost, Phys. Rev. E **60**, 2127 (1999).

21. Yu. A. Makhnovskii, V. M. Rozenbaum, D.-Y. Yang, S. H. Lin, and T. Y. Tsong, Phys. Rev. E **69**, 021102 (2004).

22. В. М. Розенбаум, Письма в ЖЭТФ **79**, 475 (2004).

23. H. Riskin, *The Fokker–Plank Equation. Methods of Solutions and Applications*, Springer-Verlag, Berlin (1989).

24. O. Kedem and S. R. Caplan, Trans. Faraday Soc. **61**, 1897 (1965).