

ОСОБЕННОСТИ КИНЕМАТИКИ ДИПОЛЬНЫХ ФОТОМОТОРОВ

Т.Е. Корочкова¹, М.Л. Дехтярь², В.М. Розенбаум¹

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164, E-mail: taiscrust@mail.ru

²Институт органической химии Национальной академии наук Украины
ул. Мурманская 5, 02094 Киев

Исследованы кинематические характеристики дипольного фотомотора в зависимости от его молекулярного строения и параметров источника фотовозбуждения. Установлено, что скорость дипольного фотомотора оказывается такого же порядка, как у типичных белковых моторов, и что можно управлять ее знаком и величиной, изменяя относительные длительности лазерных импульсов и величины дипольных моментов молекул.

Введение

Известно, что направленное движение наночастиц может возникать не только в результате прямого воздействия обобщенных внешних сил (например, статических полей или градиентов концентраций), но и благодаря неравновесным флуктуациям различной природы, как это имеет место в случае броуновских моторов [1 – 3]. Броуновские (или молекулярные) моторы – это наноразмерные пространственно-периодические системы, в которых возникает направленное диффузионное движение наночастиц вследствие нарушения пространственной симметрии вдали от термодинамического равновесия. Нарушение симметрии в периодической системе может быть реализовано непосредственно, без участия неравновесных возмущений. Это наиболее часто встречающаяся ситуация, при которой система находится в поле периодического асимметричного потенциала, а периодические или стохастические неравновесные возмущения приводят к вариациям во времени потенциального рельефа при неизменной пространственной периодичности системы. Типичным примером броуновского мотора является каталитическая химическая реакция, протекающая на броуновской частице, в результате чего заряд частицы $q(t)$ 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 $U(x,t) = -\mathbf{m}(t) \cdot \mathbf{E}(x)$ можно обеспечить и флуктуациями дипольного момента частицы $\mathbf{m}(t)$ 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 приведенных 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 шкале в состояниях «+» и «-» (рис. 1).

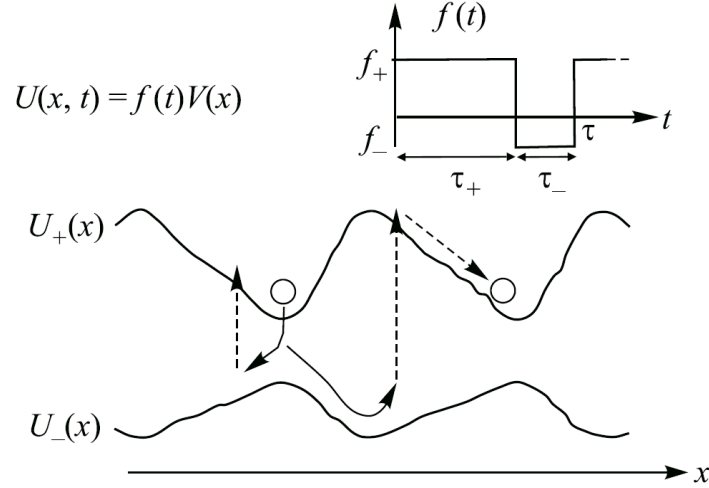


Рис. 1. Пространственная и временная асимметрия потенциальной энергии, приводящая к направленному движению броуновской частицы.

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 V_{\pm} к тепловой энергии $k_b T$ является малым параметром. Для таких систем возможно общее аналитическое решение уравнения Смолуховского с зависящей от времени и периодической по координате потенциальной энергией в высокотемпературном приближении. Это решение позволяет определить целый ряд кинематических свойств широкого класса броуновских моторов. Полученное в данной работе аналитическое выражение для средней скорости направленного движения мотора позволило исследовать особенности проявления стохастических флуктуаций потенциальной энергии в широком интервале флуктуационных частот и обнаружили интересные закономерности, определяющие направление движения броуновского мотора.

Результаты и их обсуждение

Процесс случайного переключения двух состояний $U_+(x)$ и $U_-(x)$ можно определить скоростями переходов γ_{\pm} , которые равны средним обратным временам жизни τ_{\pm} этих состояний. Схема такого процесса будет иметь вид



Каждое из \pm состояний будет характеризоваться функциями распределения $\rho_{\pm}(x, t)$, удовлетворяющими уравнениям Смолуховского с дополнительными слагаемыми, описывающими скорости вероятностей перехода частицы между \pm состояниями (см., например, [5 – 7]):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\pm}(x, t) &= -\frac{\partial}{\partial x} J_{\pm}(x, t) \mp \gamma_{\pm} \rho_{\pm}(x, t) \pm \gamma_{\mp} \rho_{\mp}(x, t), \\ J_{\pm}(x, t) &= -D \left[\beta \rho_{\pm}(x, t) \frac{\partial}{\partial x} U_{\pm}(x) + \frac{\partial}{\partial x} \rho_{\pm}(x, t) \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\beta = (k_B T)^{-1}$ – обратная температура, потенциальные энергии $U_{\pm}(x)$ являются периодическими функциями с периодом L , а распределения $\rho_{\pm}(x, t)$ удовлетворяют условию нормировки $\int_0^L [\rho_+(x, t) + \rho_-(x, t)] dx = 1$. В стохастической постановке задачи обычно интересуются стационарными процессами ($\partial \rho_{\pm}(x, t) / \partial t = 0$). Тогда временная зависимость входящих в уравнение (2) величин исчезает, и искомая средняя скорость направленного движения частицы (6) определяется суммой потоков $J_{\pm}(x)$:

$$v = L[J_+(x) + J_-(x)]. \quad (3)$$

Благодаря периодичности потенциальной энергии по координате x можно перейти к Фурье-компонентам потенциальной энергии и функции распределения установившегося процесса по формулам

$$f(x, t) = \sum_q f_q(t) \exp(ik_q x), \quad k_q = (2\pi/L)q, \quad (4)$$

где q – целое число, а $f(x + L, t) = f(x, t)$ – произвольная функция координаты и времени. Тогда систему дифференциальных уравнений (2) можно представить в следующей форме:

$$\begin{aligned} k_q \xi_q &= -\beta \sum_{q'} k_{q'} (u_{q'} \xi_{q-q'} + w_{q'} \eta_{q-q'}), \quad q \neq 0; \quad \xi_0 = (2L)^{-1}; \\ (Dk_q^2 + \gamma_+ + \gamma_-) \eta_q + (\gamma_+ - \gamma_-) \xi_q &= -\beta D k_q \sum_{q'} k_{q'} (u_{q'} \eta_{q-q'} + w_{q'} \xi_{q-q'}), \end{aligned} \quad (5)$$

где величины ξ_q, η_q и u_q, w_q являются суммами и разностями фурье-компонент функций распределения и потенциальных энергий:

$$\begin{aligned} \xi(x) &= [\rho_+(x) + \rho_-(x)]/2, \quad \eta(x) = [\rho_+(x) - \rho_-(x)]/2, \\ u(x) &= [U_+(x) + U_-(x)]/2, \quad w(x) = [U_+(x) - U_-(x)]/2. \end{aligned} \quad (6)$$

Через эти величины выражается искомая средняя скорость (3) следующим образом:

$$v = -2i\beta DL \sum_{q' \neq 0} k_{q'} (u_{q'} \xi_{-q'} + w_{q'} \eta_{-q'}). \quad (7)$$

Система уравнений (5) может быть разложена по малому параметру β с последующей подстановкой приближенных решений в соотношение (7). В результате для средней скорости фотомотора получаем соотношение, которое в [8] было выведено методом корреляционных функций:

$$v = 4i\beta^3 D \frac{\gamma_+ \gamma_-}{\gamma_+ + \gamma_-} \sum_{qq'} \frac{Dk_q k_{q+q'} u_{q'} + (\gamma_+ - \gamma_-) w_{q'}}{(\gamma_+ + \gamma_- + Dk_q^2)(\gamma_+ + \gamma_- + Dk_{q+q'}^2)} k_{q'} w_q w_{-q-q'}. \quad (8)$$

Структура выражения (8) отражает тот факт, что в уравнение Смолуховского (2) 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 (8), будем

рассматривать Фурье-компоненты только с $q \neq 0$. Основной вывод, который следует из соотношения (8), 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 ноль. Такие вклады отсутствуют, например, в случае потенциалов, флуктуирующих на полпериода, для которых $w_q \neq 0$ только при нечетных значениях q (см., например, [6,7]).

Для иллюстрации перечисленных выше выводов рассмотрим потенциальную энергию фотомотора в виде $U(x,t) = f(t)V(x)$, где $f_+ = 1$, $f_- = \alpha$ ($-1 \leq \alpha \leq 1$), и $V(x) = V_1 \sin(2\pi x/L) + V_2 \sin(4\pi x/L)$, фурье-разложение которой содержит только первые гармоники с $q = \pm 1$ и ± 2 . Функции u_q и w_q записываются как $u_q = (1 + \alpha)V_q/2$, $w_q = (1 - \alpha)V_q/2$. Тогда, исходя из соотношения (8), получаем следующее выражение для средней скорости мотора:

$$v = \frac{\pi D}{4L} \beta^3 V_1^2 V_2 (1 - \alpha)^2 [(1 + \alpha)\Phi_1(\xi, \delta) + (1 - \alpha)\Phi_2(\xi, \delta)], \quad (9)$$

где введены обозначения: $\xi \equiv \gamma(L/2\pi)^2/D$, $\gamma \equiv \gamma_+ \gamma_- / (\gamma_+ + \gamma_-)$, $\delta \equiv \gamma / \gamma_-$, и функции $\Phi_{1,2}$ равны

$$\Phi_1(\xi, \delta) = \frac{3\xi(1+2z)}{(1+4z)^2(1+z)}, \quad \Phi_2(\xi, \delta) = (1-2\delta) \frac{6\xi z}{(1+4z)^2(1+z)}, \quad z \equiv \frac{\xi}{4\delta(1-\delta)}. \quad (10)$$

Отметим, что функция Φ_1 всегда положительна и превосходит функцию Φ_2 по абсолютной величине. При этом функция Φ_1 симметрична, а функция Φ_2 антисимметрична относительно значения $\delta = 1/2$. Поэтому, как следует из соотношения (9), 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.

На рис. 2 представлена зависимость скорости (в безразмерном виде) от двух координат (ξ, δ) , характеризующих частоту и временную асимметрию переключения потенциалов для различных значений параметра $\alpha = 0,2; -1/3; -0,7; -1$. В зависимости от переменной ξ скорость ведет себя немонотонно и имеет максимум при τ порядка параметра $\tau_D = L^2/D$ – среднего времени, за которое броуновская частица успевает диффундировать на расстояние L . Из рис. 2 видно, что с уменьшением α поверхность эволюционирует и качественно меняет свое поведение в зависимости от δ . При $\alpha > 0$ скорость положительна всегда, то есть броуновские частицы движутся только в одном направлении, которое определяется, как это видно из выражения (9), пространственной асимметрией потенциального рельефа. При отрицательных α возможно изменение знака скорости: в зависимости от отношения длительностей состояний «+» и «-» появляется область отрицательных значений, то есть при одинаковой пространственной асимметрии потенциалов и определенной временной асимметрии переключения

потенциалов броуновские частицы могут двигаться направленно в противоположную сторону.

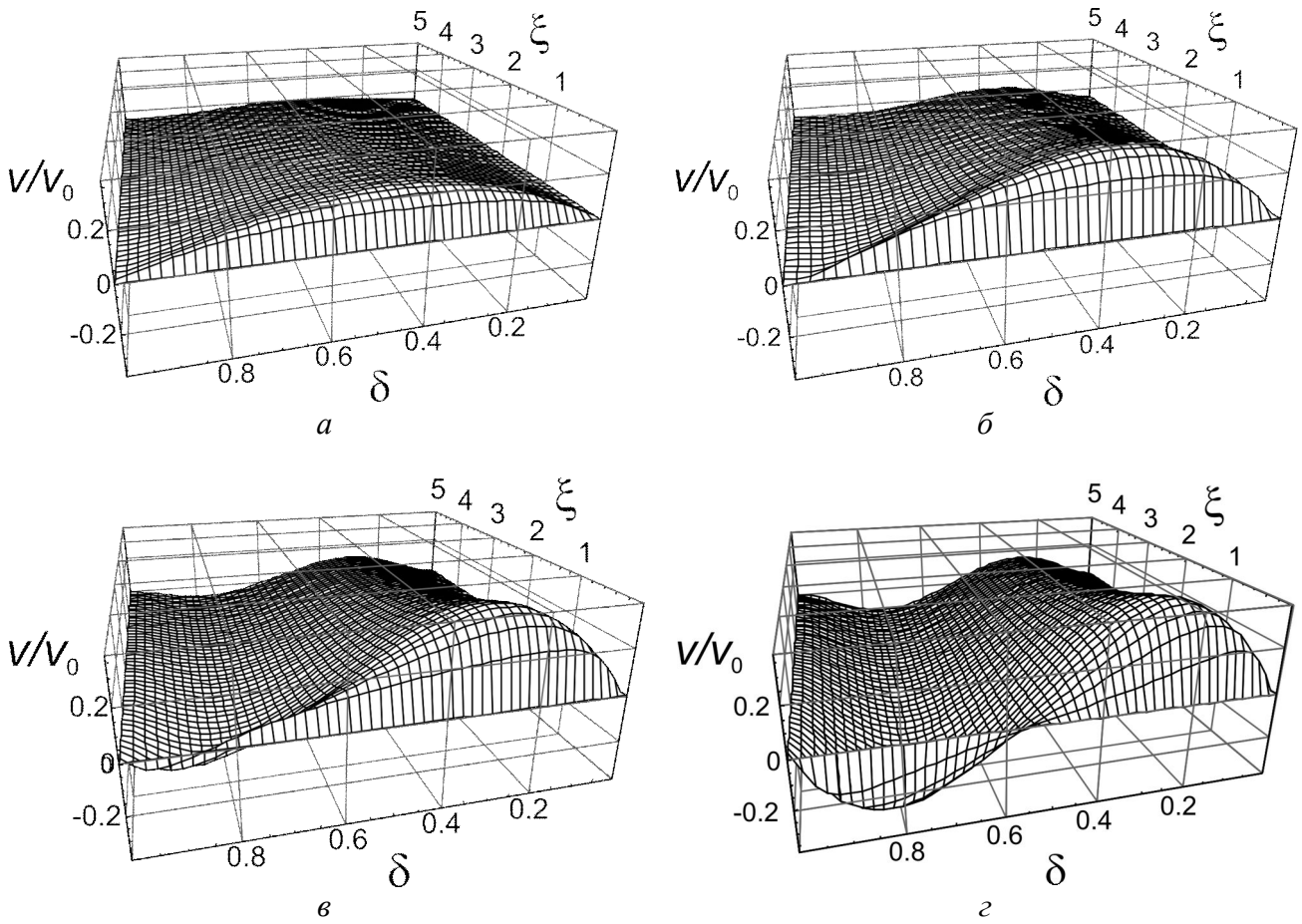


Рис. 2. Зависимости безразмерной средней скорости направленного движения наночастиц $\tilde{v} = v/v_0$, $v_0 = (\pi/4)(D/L)\beta^3 V_1^2 V_2$ от двух переменных ξ и δ , характеризующих частоту переключения потенциалов и временную асимметрию, при $\alpha = 0,2$ (а), $-1/3$ (б), $-0,7$ (в) и -1 (г).

Для фотомоторов $\alpha \equiv \mu_- / \mu_+$. Дипольный момент μ_- в состоянии « \rightarrow » полагается таким же, как в основном состоянии, μ_0 . При определении дипольного момента μ_+ в состоянии « \leftarrow » следует учесть, что резонансное лазерное излучение вызывает переключение молекул между основным и возбужденным состояниями с очень большой частотой (на несколько порядков больше, чем частота включения/выключения лазера) [9]. Поэтому целесообразно усреднить значение μ_+ по основному и возбужденному состояниям, т.е. принять $\mu_+ = (\mu_0 + \mu_1)/2$ (где μ_1 обозначает дипольный момент в возбужденном состоянии). Соответственно, изменение знака скорости становится возможным, когда знаки дипольных моментов μ_+ и μ_0 противоположны. Особенно интересен случай $\alpha = -1$, реализующийся для моторов, у которых дипольный момент флуктуирует с изменением знака. Тогда направленное движение возникает исключительно за счет различия времен жизни состояний « \leftarrow » и « \rightarrow ». 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 потенциального 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.

На рис. 3 приведены рассчитанные значения максимумов и минимумов скорости (в безразмерном виде), а также соответствующих им переменных ξ и δ , как функций параметра α . По мере уменьшения α от 1 до -1 абсолютные значения максимумов и минимумов скорости возрастают. При этом переменная ξ возрастает, а δ убывает для максимумов скорости. Для минимумов скорости обе переменные ξ и δ убывают при уменьшении α от 0 до -1.

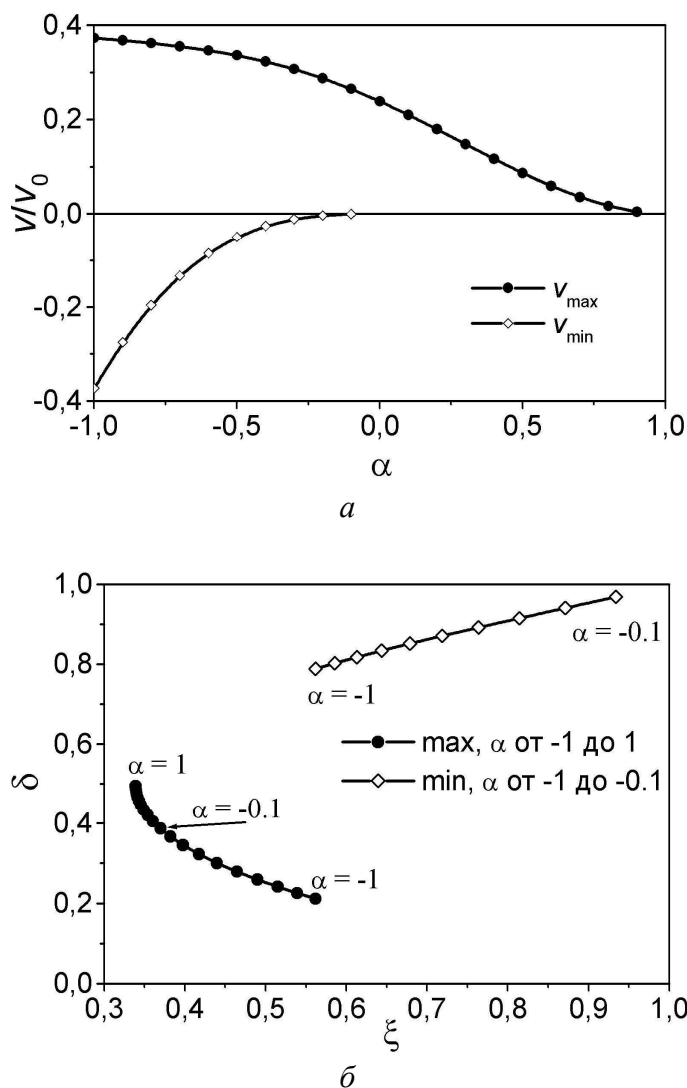
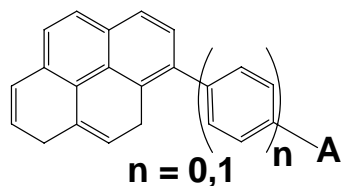


Рис. 3. Зависимость экстремумов безразмерной средней скорости $\tilde{v} = v/v_0$, $v_0 = (\pi/4)(D/L)\beta^3V_1^2V_2$ от параметра α (а) и соответствующие им значения ξ и δ при различных α (б).

Для ряда органических соединений, представленных в табл. 1, проиллюстрирована зависимость скорости фотомотора от величины α (табл. 2).

Таблица 1. Примеры органических соединений, перспективных для создания фотомоторов



№	A	n	№	A	n
1		1	2		1
3		0	4		1
5		0	6		1
7		0	8		0
9		1	10		

С помощью полуэмпирического квантово-химического метода AM1 были рассчитаны дипольные моменты молекул в основном и двух возбужденных состояниях. В то время как полярность основного состояния молекул **1** – **10** невелика ($\mu_0 \sim 1$ Д), возбуждение их в мезомерное и твистовое состояния с внутренним переносом заряда (МВПЗ и ТВПЗ, соответственно) [11] сопровождается возрастанием абсолютной величины дипольного момента на 1 – 1,5 порядка. Следовательно, характерные для них величины α должны быть перспективными с точки зрения кинематики фотомотора. Действительно, подставляя их в уравнение (9) и используя биологически адекватные значения параметров подложки и среды, окружающей фотомотор ($E \sim 10^5$ В/см, $L \sim 10$ нм, $\tau_D \sim 10^{-7}$ с, $T = 298$ К [4]), получаем значения максимальной средней скорости движения (при $V_2/V_1 = 1/4$, $\delta = 0,5$ и $\xi = 0,3388$), которые оказываются не только такого же порядка, как у типичных белковых моторов (100 – 1000 нм/с [12]), но и могут значительно превосходить их (см. таблицу 2). Особо следует отметить соединение **10**, которое при возбуждении изменяет не только величину, но и знак дипольного момента, так что параметр α для него становится отрицательным. Вследствие этого данный

фотомотор, помещенный в те же условия, что и соединения **1-9**, должен двигаться со значительной скоростью в противоположном направлении.

Таблица 2. Дипольные моменты (рассчитанные в приближении АМ1) для ряда соединений в основном и двух возбужденных состояниях (МВПЗ и ТВПЗ), соответствующие величины α и скорости фотомотора в стохастическом приближении, вычисленные по уравнению (9) с параметрами, указанными в тексте

№ соединения	$\mu_0 = \mu_{-},$ Д	$\mu_{\text{МВПЗ}},$ Д	$\alpha_{\text{МВПЗ}} =$ $\mu_{-}/\mu_{+ \text{МВПЗ}}$	$v_{\text{МВПЗ}},$ нм/с	$\mu_{\text{ТВПЗ}},$ Д	$\alpha_{\text{ТВПЗ}} =$ $\mu_{-}/\mu_{+ \text{ТВПЗ}}$	$v_{\text{ТВПЗ}},$ нм/с
1	1	28	0,07	6780	33	0,06	11060
2	2	30	0,13	8470	42	0,09	23050
3	2	18	0,20	1840	27	0,14	6190
4	2	18	0,20	1840	38	0,10	17110
5	2	15	0,24	1070	24	0,15	4360
6	2	11	0,31	410	39	0,10	18490
7	3	13	0,38	660	23	0,23	3840
8	4	17	0,38	1470	27	0,26	6190
9	4	13	0,47	610	44	0,17	26890
10 ^a	4	-13	-0,89	-90	-	-	-

^aДипольные моменты в основном и возбужденном состоянии рассчитаны в приближении INDO/S MO [10].

Выводы

Рассмотрение средней скорости броуновского мотора в высокотемпературном приближении позволило проанализировать особенности проявления стохастических флуктуаций потенциальной энергии и выявить возможность контролировать направление и скорость движения путем изменения относительных времен жизни состояний «+» и «-». Этот эффект обусловлен конкуренцией пространственной и временной асимметрии потенциальной энергии и возникает, когда амплитуда флуктуации потенциальной энергии превышает ее среднее значение. В частном случае дипольных фотомоторов возможен молекулярный дизайн устройств с оптимальными кинематическими характеристиками на основе квантово-химических расчетов: перспективные молекулы можно отбирать по величине и направлению их дипольных моментов в основном и возбужденном состояниях.

Литература

1. Reimann P. Brownian motors: noisy transport far from equilibrium // Phys. Rep. – 2002. – V. 361. – P. 57 – 265.
2. Jülicher F., Ajdari A., Prost J. Modeling molecular motors // Rev. Mod. Phys. – 1997. – V. 69, № 4. – P. 1269 – 1281.
3. Astumian, R.D. Thermodynamics and kinetics of a Brownian motor // Science. – 1997. – V. 276. – P. 917 – 922.
4. Dekhtyar M.L., Ishchenko A.A., Rozenbaum V.M. Photoinduced molecular transport in biological environments based on dipole moment fluctuations // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110, № 41. – P. 20111 – 20114.
5. Van der Broeck C., Hänggi P. Activation rates for nonlinear stochastic flows driven by non-Gaussian noise // Phys. Rev. A. – 1984. – V. 30, № 5. – P. 2730 – 2736.

6. Flashing ratchet model with high efficiency / Yu.A. Makhnovskii, V.M. Rozenbaum, D.-Y. Yang, S.H. Lin, T.Y. Tsong // *Phys. Rev. E.* – 2004. – V. 69, № 2. – P. 021102-1-7.
7. Rozenbaum V.M., Korochkova T.Ye., Liang K.K. Conventional and generalized efficiencies of flashing and rocking ratchets: analytical comparison of high-efficiency limits // *Phys. Rev. E.* – 2007. – V. 75, № 6. – P. 061115-1-5.
8. Розенбаум В.М. Высокотемпературные броуновские моторы: детерминистические и стохастические флуктуации периодического потенциала // *Письма в ЖЭТФ.* – 2008. – Т. 88, Вып. 5. – С. 391 – 395.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика – М.: Наука, 1989. – 768 с.
10. Manipulation of dipole moment and hyperpolarizability based on heterocyclic pyridinium betaine structures: *Ab Initio* and INDO/S MO calculations / J. Abe, Y. Shirai, N. Nemoto, Y. Nagase // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101, № 10. – P. 1910 – 1915.
11. Dekhtyar M., Rettig W., Weigel W. Mesomeric and twisted intramolecular-charge-transfer states as a key to polarity-dependent fluorescence of donor-acceptor-substituted aryl pyrenes // *Chem. Phys.* – 2008. – V. 344, № 3. – P. 237 – 250.
12. Astumian R.D, Bier M. Fluctuation driven ratchets: Molecular motors // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – V. 72, № 11. – P. 1766 – 1769.

KINEMATIC FEATURES OF DIPOLE PHOTOMOTORS

T.Ye. Korochkova¹, M.L. Dekhtyar², V.M. Rozenbaum¹

¹ *Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
Generaa Naumov Str. 17, 03164 Kiev-164, E-mail: taiscrust@mail.ru*

² *Institute of Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
Murmanskaya Str. 5, 02094 Kiev*

The kinematic characteristics of a dipole photomotor have been studied in relation to its molecular structure and the parameters of the photoexcitation source. As found, the velocity of dipole photomotors is of the same order of magnitude as that of typical protein motors, and its sign and magnitude are controllable by varying the relative durations of laser pulses and dipole moment magnitudes of molecules.