

О. Е. Цемик, А. А. Чернова, В. М. Розенбаум

## Приповерхностные броуновские моторы, управляемые переменным электрическим полем

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Н. Т. Картелем)

*Розглядаються механізми виникнення направленої обертальної і поступальної руху наночастинки поблизу поверхні твердого тіла під дією змінного електричного поля. У першому випадку азимутальне обертання полярної частинки забезпечується синхронною модуляцією полем мінімумів і максимумів двоох'ямного потенціалу загальмованого обертання. У другому випадку виникнення направленої руху зарядженої частинки зумовлене флуктуаціями похилої до поверхні напруженості електричного поля з нульовим середнім значенням. Перпендикулярна до поверхні компонента поля викликає флуктуації амплітуди симетричного періодичного приповерхневого потенціалу, тоді як поздовжня компонента забезпечує зсуви частинки вздовж поверхні. Сумісна дія синхронних флуктуацій симетричного потенціалу і прикладеного поля приводить до дрейфу частинки вздовж поверхні.*

Неравновесные флуктуации характеристик наночастиц, вызванные их химическими реакциями или какими-либо внешними процессами, могут инициировать направленное движение таких частиц вдоль границы раздела фаз. Многообразные явления этого рода широко обсуждаются в литературе и описываются моделями различного уровня общности и сложности [1, 2]. Исследования в данной области стимулируются необходимостью объяснить рабочие механизмы белковых моторов [3] и ионных насосов [4], выполняющих различные физиологические функции. Кроме того, развитие теории таких наноустройств требуется для разработки искусственных молекулярных [5] и наноразмерных механизмов [6], движением которых можно управлять путем подвода к ним энергии и информации.

Существует два основных класса броуновских моторов, отличающихся характером неравновесных флуктуаций. В первом из них флуктуирует приложенная сила, которая в сочетании со стационарным периодическим потенциальным рельефом вызывает направленное движение частиц при наличии временной асимметрии флуктуаций и (или) асимметрии потенциального рельефа. Второй класс моторов функционирует за счет флуктуаций самого периодического потенциального рельефа при условии, что он пространственно асимметричен. Характеристики движения для этих двух классов моторов различаются из-за того, что в первом из них отсутствует периодичность полной потенциальной энергии, а во втором она сохраняется. В случае направленного вращательного движения первый класс моторов сводится ко второму благодаря периодичности угловой координаты. Действительно, полярная молекула с дипольным моментом  $\mu$ , находящаяся на поверхности твердого тела в поле симметрично расположенных ближайших атомов подложки и внешнем переменном линейно-поляризованном электрическом поле  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E} \cos \omega t$ , имеет потенциальную энергию

$$U(\varphi, t) = U_0(\varphi) - \mu E \cos \omega t \cos(\varphi - \varphi_E), \quad U_0(\varphi) = \frac{1}{2} U_\varphi (1 - \cos n\varphi). \quad (1)$$

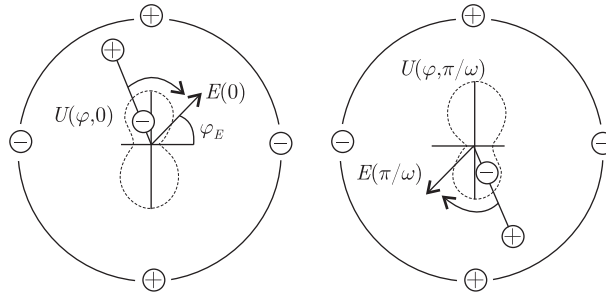


Рис. 1. Полярная частица с вращательной степенью свободы на полярной подложке, характеризуемой стационарным азимутальным потенциалом  $U_0(\varphi)$ , порожденным зарядами подложки, и в переменном электрическом поле  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E} \cos \omega t$  ( $t = 0$  и  $\pi/\omega$  слева и справа)

Здесь  $U_0(\varphi)$  — потенциальная энергия заторможенного вращения, которая в простейшем случае характеризуется амплитудой  $U_\varphi$  и количеством  $n$  симметрично расположенных азимутальных синусоидальных ям, ориентированных под углом  $\varphi_E$  к вектору электрического поля (рис. 1). Из выражения (1) следует, что флуктуации электрического поля не нарушают периодичности потенциальной энергии [ $U(\varphi + 2\pi, t) = U(\varphi, t)$ ]. При выполнении условий  $\mu E \ll k_B T$  ( $T$  — абсолютная температура,  $k_B$  — постоянная Больцмана) и  $0 < \varphi_E < \pi/2$  флуктуации поля приводят к синхронным флуктуациям минимумов и максимумов потенциального рельефа, что является необходимым условием возникновения направленного вращения [7].

Явное выражение для угловой скорости направленного вращения можно получить в двух частных случаях — для низких и высоких (по отношению к  $U_\varphi$ ) температур. В первом случае преобладает прыжковый механизм перемещения между минимумами потенциальных ям, что позволяет адекватно описывать систему в кинетическом приближении [7]. Во втором случае, где важную роль играет диффузионный характер движения, можно применить теорию высокотемпературных броуновских моторов [8]. Оба подхода позволяют единообразно записать угловую скорость направленного вращения:

$$\Omega = -\frac{1}{4} f(\omega, w) \beta^2 \mu^2 E^2 \sin 2\varphi_E, \quad (2)$$

$$f(\omega, w) = \begin{cases} \frac{\pi w \omega^2}{\omega^2 + w^2}, & w = 2\nu_\varphi \exp(-\beta U_\varphi), \quad \beta U_\varphi \gg 1, \\ \frac{\beta U_\varphi w^3 \omega^2}{(\omega^2 + w^2)^2}, & w \sim \nu_\varphi, \quad \beta U_\varphi \ll 1. \end{cases}$$

Здесь  $\beta \equiv (k_B T)^{-1}$ , а функция  $f(\omega, w)$  имеет резонансный характер по температурно-зависимой переменной  $w$  при  $\beta U_\varphi \gg 1$  и по частоте  $\omega$  при  $\beta U_\varphi \ll 1$ . Приведенное выражение справедливо при  $n = 2$ . Симметричные потенциалы с  $n \geq 3$  не имеют выделенной оси, а их флуктуации, вызванные линейно-поляризованным полем, не могут инициировать направленное вращение.

Рассмотрим такую модель приповерхностного броуновского мотора, управляемого переменным электрическим полем  $\mathbf{E}(t)$ , в которой одновременно используются принципы возникновения направленного движения, характерные для двух упомянутых выше классов. Наночастица, несущая заряд  $q_0$ , находится в приповерхностной вязкой среде под действием стационарного периодического симметричного потенциала подложки и переменного поля

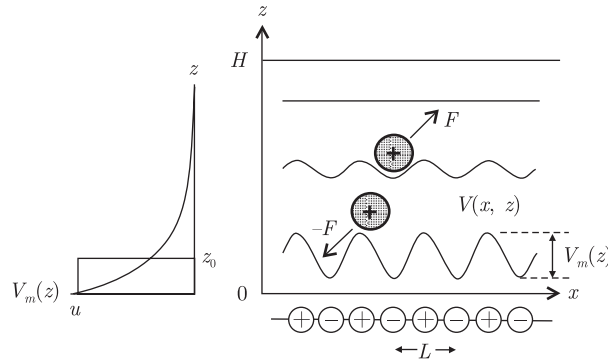


Рис. 2. Заряженная наночастица в приповерхностной вязкой среде, находящаяся в стационарном периодическом потенциале подложки  $V(x, z)$ , амплитуда которого  $V_m(z)$  убывает с увеличением расстояния от частицы до поверхности, и в переменном поле флуктуирующей внешней силы  $\mathbf{F} = (F_x, F_z)$ . Альтернирующие по знаку заряды подложки обуславливают возникновение потенциала

флуктуирующей внешней силы  $\mathbf{F}(t) = q_0 \mathbf{E}(t)$ . Благодаря наличию продольной и поперечной (по отношению к поверхности) компонент силы рассматриваемую систему можно отнести сразу к двум классам моторов: продольная компонента инициирует движение частицы вдоль поверхности, а поперечная заставляет флуктуировать амплитуду потенциальной энергии соответственно флуктуациям расстояния между частицей и поверхностью (рис. 2). В данной модели осуществляется механизм синхронизации флуктуаций симметричного потенциала и приложенной силы (“gating mechanism” [2]).

Механизм возникновения направленного движения в рассматриваемой системе легче всего объяснить, используя следующие представления. Наночастица в изотропной вязкой среде под действием приложенной силы  $\mathbf{F}$  движется с постоянной скоростью  $\mathbf{v} = \mu \mathbf{F}$ , где  $\mu$  — коэффициент подвижности, обратный коэффициенту трения  $\zeta$ . Вблизи поверхности коэффициент продольной подвижности меньше, чем в объеме, так как приповерхностный потенциал является периодической функцией продольной координаты  $x$ , амплитуда которой убывает с ростом поперечной координаты  $z$ . Поэтому линейный отклик продольной компоненты скорости на продольную компоненту силы  $F_x$  можно представить как

$$v_x(z) = \mu(z) F_x. \quad (3)$$

Скорость, усредненная по приповерхностному слою толщины  $H$ , определяется соотношением:

$$v_x(F_z) = \int_0^H dz v_x(z) R(z; F_z), \quad (4)$$

где  $R(z; F_z)$  — функция распределения частиц в слое с условием нормировки  $\int_0^H dz R(z; F_z) = 1$ , а  $F_z$  — поперечная компонента силы  $\mathbf{F}$ . Разлагая  $R(z; F_z)$  по малым  $F_z$

$$R(z; F_z) \approx R(z)[1 + \beta(z - \langle z \rangle_\rho) F_z], \quad \beta = (k_B T)^{-1} \quad (5)$$

и подставляя результат разложения в выражение (4) с учетом уравнения (3), получаем:

$$v_x = [\langle \mu(z) \rangle_R + \beta(\langle \mu(z)z \rangle_R - \langle \mu(z) \rangle_R \langle z \rangle_R) F_z] F_x, \quad \langle \dots \rangle_R = \int_0^H dz \dots R(z). \quad (6)$$

Рассмотрим адиабатически медленное изменение силы  $\mathbf{F}(t)$ , характеризующееся нулевым средним значением по времени,  $\langle \mathbf{F}(t) \rangle = 0$ . Адиабатическое приближение оправдано тогда, когда период изменения силы много больше времен продольной и поперечной диффузии  $\tau_x = L^2/D$  и  $\tau_z = H^2/D$  ( $L$  и  $H$  — период потенциального рельефа вдоль оси  $x$  и толщина приповерхностного слоя, соответственно, а  $D = k_B T/\zeta$  — коэффициент диффузии). Тогда усредненная по времени скорость примет вид:

$$\langle v_x \rangle_\tau = \beta(\langle \mu(z)z \rangle_R - \langle \mu(z) \rangle_R \langle z \rangle_R) \langle F_x(t) F_z(t) \rangle_\tau. \quad (7)$$

Соотношение (7) является главным результатом работы. Оно показывает, что направленное движение вдоль поверхности возникает в результате синхронных флуктуаций продольной и поперечной компонент силы в периодическом и симметричном по  $x$  потенциале подложки  $V(x, z)$ , который обуславливает зависимость подвижности частицы от ее расстояния до поверхности [9]:

$$\mu(z) = \zeta_{\text{eff}}^{-1}(z), \quad \zeta_{\text{eff}}(z) = \zeta L^{-2} \int_0^L dx \exp[\beta V(x, z)] \int_0^L dx \exp[-\beta V(x, z)]. \quad (8)$$

Для расчета средних значений  $\mu(z)$  и  $z$  требуется явный вид функции распределения частиц в слое

$$R(z) = Z^{-1} \int_0^L dx \exp[-\beta V(x, z)], \quad (9)$$

$$Z = \int_0^H dz \int_0^L dx \exp[-\beta V(x, z)].$$

Определяя средние значения в выражении (7), будем считать, что потенциальная энергия  $V(x, z)$  обусловлена кулоновским взаимодействием между зарядом броуновской частицы  $q_0$  и цепочкой альтернирующих по знаку поверхностных зарядов  $\pm q$  (см. рис. 1):

$$V(x, z) = q_0 q \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\sqrt{\left(\frac{nL}{2} - x\right)^2 + (z + \sigma)^2}} =$$

$$= \frac{8q_0 q}{L} \sum_{h=0}^{\infty} K_0 \frac{2\pi(2h+1)(z + \sigma)}{L} \cos \frac{2\pi(2h+1)x}{L} \underset{z+\sigma \geq L/2}{\approx} u(z) \cos \frac{2\pi x}{L}, \quad (10)$$

$$u(z) = \frac{4q_0 q}{\sqrt{L(z + \sigma)}} \exp\left[-\frac{2\pi(z + \sigma)}{L}\right].$$

Здесь использовано быстро сходящееся разложение по функциям Макдональда  $K_0(z)$  [10, 11] ( $\sigma$  — молекулярный диаметр). Подставляя приближенное равенство (10) в соотношения (8) и (9), получаем

$$\mu(z) = \zeta^{-1} I_0^{-2}[\beta u(z)] \quad \text{и} \quad R(z) = \frac{I_0[\beta u(z)]}{H \int_0^H dz' I_0[\beta u(z')]},$$

где  $I_0(z)$  — функция Бесселя мнимого аргумента первого рода. Вычислив средние значения в формуле (7) с  $\mathbf{F}(t) = F(\cos \theta, \sin \theta) \cos \omega t$  при  $\omega \ll \tau_x^{-1}, \tau_z^{-1}$  и  $\sigma = L/2$ , находим:

$$\begin{aligned} \langle v_x \rangle_\tau / v_0 &= \frac{\beta u}{4L} \frac{A_1(\beta u) B_2(\beta u) - A_2(\beta u) B_1(\beta u)}{[A_1(\beta u)]^2}, \\ A_1(\beta u) &= \int_0^h d\xi I_0[\beta u f(\xi)], \quad A_2(\beta u) = \int_0^h d\xi \xi I_0[\beta u f(\xi)], \\ B_1(\beta u) &= \int_0^h d\xi I_0^{-1}[\beta u f(\xi)], \quad B_2(\beta u) = \int_0^h \xi d\xi I_0^{-1}[\beta u f(\xi)], \\ f(\xi) &= (1 + 2\xi)^{-1/2} \exp(-2\pi\xi), \quad \xi = \frac{z}{L}, \quad h = \frac{H}{L}, \\ v_0 &= \frac{F^2 L \sin 2\theta}{\zeta u}, \quad u = u(0) = 4\sqrt{2} \frac{q_0 q}{L} \exp(-\pi). \end{aligned} \tag{11}$$

Оценим величину размерного параметра  $v_0$  — характерной средней скорости мотора. Положив  $L = 0,5$  нм и  $q = e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  К (элементарный заряд), получаем  $u \approx 160$  пН · нм. Амплитуда приложенной силы  $F \approx 0,016$  пН определяется как произведение элементарного заряда и электрического поля порядка 1000 В/см. Поскольку при комнатной температуре  $k_B T \approx 4,1$  пН · нм, то  $\beta F L \ll 1$  и  $\beta F H \ll 1$  при  $H \leq 100L$ , что оправдывает использованные приближения. Порядковая оценка коэффициента трения составляет  $\zeta = 10^{-8}$  пН · с/нм. Подстановка выбранных значений параметров в уравнение (11) дает  $v_0 \approx 80$  нм/с, т. е. рассматриваемый мотор обеспечивает такой же порядок скорости направленного движения, что и белковые моторы.

На рис. 3 представлена температурная зависимость скорости мотора, полученная в результате численного расчета. Немонотонный характер этой зависимости обусловлен тем, что при низких температурах частица пребывает вблизи подложки в адсорбированном состоянии, а при высоких — примерно равномерно распределена во всем рассматриваемом объеме  $0 < z < H$ . При таких условиях флуктуации внешней силы не могут вызвать направленное продольное движение. Оно становится возможным только в промежуточной области температур, когда на одном полупериоде силы частица прижимается к поверхности и ее продольное движение затруднено продольным потенциальным рельефом, а на другом полупериоде частица удаляется от поверхности в область более сглаженного потенциального рельефа и может быть увлечена продольной компонентой силы. При уменьшении отношения  $H/L$  максимум температурной зависимости скорости сдвигается вправо, и соответствующая кривая становится шире. Это объясняется увеличением переходной области

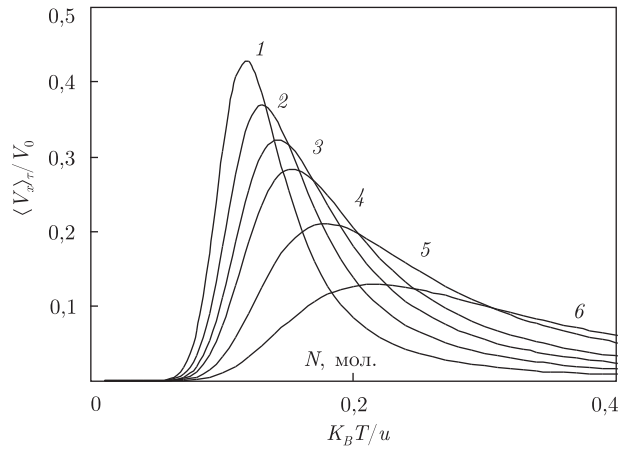


Рис. 3. Температурные зависимости средней скорости направленного движения броуновской частицы в приповерхностном слое различной толщины  $h = H/L = 10, 5, 3, 2, 1, 0,5$  (кривые 1–6, соответственно), рассчитанные по формулам (11)

функции распределения  $R(z)$ , в которой внешняя сила может обеспечить синхронизационный механизм выпрямления. Использованный нами подход справедлив при адиабатически медленном изменении силы  $\mathbf{F}(t)$ , что обусловило выбор конечной ширины приповерхностного слоя. В дальнейшем представляет интерес рассмотрение неадиабатического механизма возникновения продольного направленного движения в полубесконечном пространстве вязкой среды.

В заключение отметим, что предложенные механизмы возникновения направленного вращения и поступательного движения вдоль поверхности не требуют асимметрии потенциала подложки и осуществляются благодаря флуктуациям приложенного электрического поля. Выпрямление возвратно-поступательного движения, обусловленного флуктуациями внешней силы  $\mathbf{F}(t)$  с нулевым средним значением [ $\langle \mathbf{F}(t) \rangle = 0$ ], происходит в результате модуляции минимумов и максимумов потенциальной энергии заторможенного вращения или за счет фактора  $\langle F_x(t)F_z(t) \rangle_\tau$  (см. соотношение (7)). Поэтому эффект выпрямления имеет место только при наклонных ориентациях вектора силы относительно минимумов двух азимутальных потенциальных ям или относительно поверхности и наиболее выражен при угле наклона  $45^\circ$  (см. соотношения (2) и (11)). Температурная зависимость скорости рассматриваемых моторов имеет немонотонный характер: ее максимумы определяются частотой переходов между азимутальными потенциальными ямами или шириной переходной области между физически адсорбированным и свободным состояниями.

1. Reimann P. Brownian motors: noisy transport far from equilibrium // Phys. Rep. – 2002. – **361**. – P. 57–265.
2. Hänggi P., Marchesoni F. Artificial Brownian motors: Controlling transport on the nanoscale // Rev. Mod. Phys. – 2009. – **81**, No 1. – P. 387–442.
3. Howard J. Mechanics of motor proteins and the cytoskeleton. – Sunderland: Sinauer Associates, 2001. – 320 p.
4. Rozenbaum V. M., Yang D.-Y., Lin S. H., Tsong T. Y. Catalytic wheel as a Brownian motor // J. Phys. Chem. B. – 2004. – **108**, No 40. – P. 15880–15889.
5. Kay E. R., Leigh, D. A., Zerbetto F. Synthetic molecular motors and mechanical machines // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – **46**, No 1–2. – P. 72–191.
6. Drexler K. E. Nanosystems: molecular machinery, manufacturing and computation. – New York: Wiley, 1992. – 412 p.

7. Rozenbaum V. M., Vovchenko O. Ye., Korochkova T. Ye. Brownian dipole rotator in alternating electric field // Phys. Rev. E. – 2008. – **77**. – Art. No 061111–1.–9.
8. Розенбаум В. М. Высокотемпературные броуновские моторы: детерминистические и стохастические флуктуации периодического потенциала // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – **88**, № 5. – С. 391–395.
9. Riskin H. The Fokker-Planck equation. Methods of solution and applications. – Berlin: Springer, 1989.
10. Rozenbaum V. M. Coulomb interactions in two-dimensional lattice structures // Phys. Rev. B. – 1996. – **53**. – P. 6240–6255.
11. Корочкова Т. Е., Розенбаум В. М., Чуйко А. А. Дрейф броуновской частицы, обусловленный ориентационным структурированием адсорбата // Доп. НАН України. – 2004. – № 8. – С. 93–98.

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

Поступило в редакцию 25.05.2009

**O. Y. Tsyomik, A. A. Chernova, V. M. Rozenbaum**

### **Near-surface Brownian motors governed by an alternating electric field**

*Mechanisms which give rise to the unidirectional rotational and translational motions of a nanoparticle near a solid surface under the action of an alternating electric field are considered. The directed azimuthal rotation of a polar particle arises from the field-induced synchronous modulation of the minima and maxima of the two-well hindered rotation potential. The directed translational motion of a charged particle is caused by fluctuations of the electric field intensity, with its vector being inclined to the surface and having a zero average value. The surface-normal field component induces amplitude fluctuations of the symmetric periodic near-surface potential, whereas the surface-parallel component makes the particle move along the surface. The combined effect of synchronous fluctuations of the symmetric potential and the applied field results in a particle drift along the surface.*