## УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Управление нанотранспортом с помощью рэтчет-эффекта

Ю.В. Гуляев, А.С. Бугаев, В.М. Розенбаум, Л.И. Трахтенберг

Направленное движение микро- и наночастиц может быть получено не только прямыми методами за счёт действия сил с ненулевым средним значением, задающих направление движения, но и в отсутствие таких сил в системах с нарушенной зеркальной симметрией под действием неравновесных флуктуаций различной природы (моторный, или рэтчет-эффект). В отличие от имеющихся в литературе обзоров по транспорту наночастиц, в данном обзоре особое внимание уделено принципам управления нанотранспортом с помощью рэтчет-эффекта, которое имеет различные практические приложения и, в частности, перспективно для целевой доставки лекарственных препаратов в живых организмах. Наглядно объяснены различные методы создания направленного движения в асимметричных средах посредством выпрямления неравновесных флуктуаций, подводящих энергию в систему и характеризующихся нулевым средним значением прикладываемых реальных или обобщённых сил. Подробно рассматриваются свойства и характеристики рэтчет-систем, их зависимости от температуры, силы нагрузки, особенностей периодического потенциального профиля, в котором движутся наночастицы, частоты флуктуаций этого профиля, его пространственной и временной асимметрии. Представлено систематическое описание факторов, определяющих направление движения рэтчет-систем.

Ключевые слова: управление нанотранспортом, управляемые диффузионные системы, рэтчет-эффект, броуновские моторы

PACS numbers: 05.40. - a 05.60 Cd

DOI: https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.05.038570

## Содержание

- 1. Введение (337).
- 2. Классификация и принципы функционирования броуновских моторов (340).
- 3. Рэтчет-эффект, его параметры и характеристики (344).
- 4. Факторы, определяющие направление движения (347).
- Заключение (351).

Список литературы (352).

(1) Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, ул. Моховая 11, корп. 7, 125009 Москва, Российская Федерация

(2) Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер. 9, 141701 Долгопрудный, Московская обл., Российская Федерация

- (3) Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев, Украина
- (4) Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, ул. Косыгина 4, 119991 Москва, Российская Федерация
- (5) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 119991 Москва, Российская Федерация
- E-mail: <sup>(a)</sup> gulyaev@cplire.ru, <sup>(b)</sup> bugaev@cplire.ru, <sup>(c)</sup> vik-roz@mail.ru, (d)litrakh@gmail.com

Статья поступила 17 января 2019 г., после доработки 2 мая 2019 г.

## 1. Введение

Направленное движение микро- и наноразмерных частиц — молекулярных и ионных кластеров, ассоциатов, ансамблей — удивительное и в то же время вездесущее явление: оно представляет собой неотъемлемую часть процессов неживой и живой природы, а также разнообразных сфер деятельности человека [1-5]. Так, практически все биологические процессы in vitro и in vivo включают в себя транспорт микро- и наночастиц в жидких средах [6-8]. Из огромного множества примеров остановимся на двух, связанных с транспортировкой и сегрегацией медицинских препаратов и биологических материалов: электро- и диэлектрофорезе. Эти два процесса наиболее известны среди так называемых электростатических классификаторов — способов влиять на пространственное расположение частиц в соответствии с их электрическими свойствами [9].

Несмотря на многообразие видов электростатических классификаторов, в основу их работы положено одно общее свойство зарядов противоположного знака: притягивать друг друга. Электростатическая классификация, при которой заряд передаётся частицам, называется электрофорезом [10]. Широко известен лечебный электрофорез — процесс, заключающийся в том, что медицинские препараты переносятся электрическим полем к очагу поражения благодаря вызванной действием тока электролитической диссоциации, т.е. распаду лекарств на разнозаряженные ионы и продвижению их к электродам противоположного полюса через органы и ткани челове-

© Ю.В. Гуляев, А.С. Бугаев, В.М. Розенбаум, Л.И. Трахтенберг 2020

Ю.В. Гуляев  $^{(1,2,a)}$ , А.С. Бугаев  $^{(1,2,b)}$ , В.М. Розенбаум  $^{(3,c)}$ , **Л.И. Трахтенберг**<sup>(2,4,5,d)</sup>

ческого тела. Приближаясь к противоположному электроду, ионы подвергаются электролизу, т.е. теряют со своей оболочки заряд и становятся атомами, обладающими высокой физико-химической активностью. Таким образом, медицинский электрофорез — это высокоэффективная физиотерапевтическая процедура, при которой лекарство вводится неинвазивно (безынъекционно) и моментально воздействует на целевой участок; к тому же активность препаратов усиливается гальваническим током. К недостаткам этого метода относятся ограниченность применения (не все препараты можно вводить электрофоретически), невозможность создавать высокую концентрацию лекарства и определить степень его аккумуляции на целевом участке.

Разделение материалов с помощью электрофореза основано на различии электропроводности или трибоэлектрических свойств их частиц. В промышленности с помощью электрофореза (электроосаждения) удаётся покрывать мелкими частицами поверхность, обеспечивая глубокое проникновение в углубления и поры, и создавать однородные и плотные покрытия изделий очень сложной конфигурации. Тем не менее недостатком метода является то, что электрофоретические покрытия можно наносить только слоем толщиной 20– 25 мкм, дальнейшее увеличение толщины невозможно, так как уже нанесённый слой, являясь изолятором, препятствует прохождению тока [11].

Если частица в целом остаётся нейтральной, но поляризуется, т.е. приобретает дипольный момент, то в неоднородном электрическом поле она начинает двигаться. Это явление называется диэлектрофорезом [12-14]. С учётом воздействия неоднородного поля на разные концы частицы и на среду, в которой она находится, можно показать, что частицы с более высокой поляризуемостью, чем у среды, втягиваются в область возрастания напряжённости электрического поля (положительный диэлектрофорез), а с более низкой — выталкиваются в область более слабого поля (отрицательный диэлектрофорез). Сила воздействия определяется градиентом усреднённого по времени квадрата поля и от направления поля не зависит. Разделение частиц в этом случае основано на разнице их поляризуемостей и, следовательно, приобретаемых ими дипольных моментов, которые зависят от диэлектрических свойств и структуры материала, а также от размера и формы частиц.

Обычно такое разделение проводится в жидкости. Поскольку на движение частиц не влияет направление поля, для его создания возможно использование переменного тока с частотами 10 МГц и выше. Эффект взаимодействия частиц с полем пропорционален их объёму и гораздо сильнее проявляется при разделении сравнительно крупных частиц (с размерами более 2 мкм). Диэлектрофорез как способ классификации требует сильно неоднородного электростатического поля с относительно высокой напряжённостью (гораздо выше, чем при использовании электрофореза). В средах с невысокой диэлектрической проницаемостью ( $\varepsilon \sim 2-7$ ) это обычно 10<sup>4</sup> В м<sup>-1</sup>, но при высокой проницаемости (например, 80, как у воды) возможно снижение напряжённости до 500 В  $M^{-1}$ . Кроме того, применение диэлектрофореза требует заметной разницы диэлектрических проницаемостей частиц и среды, в которой проводится разделение ( $\Delta \varepsilon \sim 2 -$ 100). Замечено также, что диэлектрофоретический эффект сильнее проявляется в жидкостях с малой вязкостью.

Основы теории диэлектрофореза заложил Г. Поль [14, 15], и он же первым попытался использовать диэлектрофорез применительно к микробиологическим объектам [16]. Применив высокочастотное электрическое поле (2,55 МГц), умеренное напряжение (десятки вольт), среду с незначительным содержанием ионов (глубокообессоленную воду) и существенно различные по форме электроды (для создания неоднородности поля), Поль наблюдал отделение живых клеток дрожжей от мёртвых. При этом он воспользовался тем обстоятельством, что, как показал Х. Шван [17], поляризуемость воды и клеток микроорганизмов в значительной степени различается. Диэлектрическая постоянная воды и очень разбавленных водных растворов равна 80, а живых клеток —  $10^2 - 10^4$ ; удельная электропроводность колеблется соответственно в пределах  $3 \times 10^{-6} - 2$   $\mathrm{Om^{-1}}$  см<sup>-1</sup> для воды и  $10^{-2} -$  $10 \text{ Om}^{-1} \text{ см}^{-1}$  для микроорганизмов.

Основными факторами, обеспечивающими сегрегацию биоматериала в данном случае, являются: 1) использование высокочастотного (ВЧ) переменного поля, 2) осуществление процесса в среде с очень низкой электропроводностью, 3) создание неоднородного электрического поля, 4) существенная разница в диэлектрической проницаемости микроорганизмов и среды. Благодаря значительным различиям в диэлектрических свойствах биологических объектов диэлектрофорез уже в течение нескольких десятилетий активно используется в медицине и биологических исследованиях для транспортировки и сортировки различных видов клеток, например, отделения раковых клеток от здоровых, выделения из крови отдельных видов кровяных телец и т.д. [18-22]. С другой стороны, данный метод можно использовать и для характеризации частиц — определения их диэлектрических характеристик и геометрических параметров, как, например, в работе [23].

Несмотря на то что диэлектрофорез нашёл широкое применение для перемещения и сегрегации крупных (микрометровых) частиц и клеток, использование электрических полей для воздействия на отдельные наномолекулы и наночастицы ещё совсем не отработано [12]. Для малых частиц получение сил, превосходящих броуновское воздействие, требует больших, пока не реализованных градиентов поля, поэтому в работающих схемах с электрическими и оптическими полями (в устройствах типа лазерного пинцета) пока не удаётся удерживать или отделять частицы размером менее 100 нм. Экспериментаторы в настоящее время вполне успешно работают с частицами микрометровых размеров. Однако, согласно оценкам [12], есть принципиальная возможность у острия из нанотрубки с радиусом кривизны около 1 нм при напряжении 50 мВ получить для частицы размером в 1 нм на расстоянии 100 нм такие силы диэлектрофореза, которые превзойдут тепловое влияние, что позволит удерживать и сортировать наночастицы. По этим же оценкам, вблизи наноострия силы диэлектрофореза могут оказаться настолько большими, что не только позволят воздействовать на отдельные молекулы и растягивать их, но даже смогут превзойти прочность химических связей в молекулах и привести к их разрыву, открывая тем самым путь к новым химическим превращениям.

Таким образом, для селективного диэлектрофоретического воздействия на отдельные наночастицы (наномолекулы) необходимы высокие градиенты полей, т.е. возникает потребность в очень тонких (нанометровых по диаметру) электродах с нанометровыми расстояниями между соседними выступами. Тем не менее опробованные до сих пор методы литографии, как и использование нановолокон для создания электродов, пока не позволили преодолеть вышеупомянутые трудности и создать рабочие схемы для нанодиэлектрофореза [12, 24].

В последние десятилетия появились и активно развиваются принципиально новые методы направленного транспорта частиц, которые не только конкурируют, но и в ряде случаев сочетаются с традиционными подходами. Огромное внимание в наше время уделяется теоретическим исследованиям и практическому применению так называемых молекулярных, или броуновских, моторов (рэтчетов), которые играют важнейшую роль в создании направленного движения наночастиц. Эти наномашины, впервые обнаруженные в живой природе, представляют собой устройства, которые под действием неравновесных флуктуаций различного происхождения преобразуют хаотическое броуновское движение в направленное поступательное, возвратно-поступательное или вращательное движение. Белковые броуновские моторы обеспечивают сократительную активность тканей (работу мышц), подвижность клеток (движение жгутиковых бактерий), внутри- и межклеточный транспорт органелл и сравнительно крупных частиц вещества (питание клетки и утилизация отходов её деятельности). Эти процессы совершаются с удивительно высокой эффективностью, приближающейся к 100 %. Действие таких систем основано на рэтчет-эффекте: выпрямление броуновского движения происходит благодаря неравновесным флуктуациям, подводящим энергию в систему и характеризующимся нулевым средним значением прикладываемых реальных или обобщённых сил.

В основе управления нанотранспортом с помощью рэтчет-эффекта лежат внешние процессы различной природы [25-29]. В искусственно созданных рэтчетах эти процессы имеют, как правило, детерминистический характер, циклически повторяются во времени и описываются периодическими функциями [26, 27, 29-33]. С другой стороны, в рэтчетах природного происхождения (действующих в живых и неживых объектах) протекают обычно стохастические процессы [25, 29, 34-39]. Важно то, что среднее значение сил, действующих на частицу в ходе таких процессов, равно нулю (случай несмещённых флуктуаций), однако асимметрия системы и нелинейность флуктуаций потенциальной энергии, порождённых этими процессами, приводят к возникновению направленного движения. Один из первых примеров такого рода — возникновение постоянного электрического тока под действием высокочастотного электромагнитного поля в средах без центра симметрии (фотогальванический эффект) [40].

Рэтчеты, функционирующие за счёт детерминистических флуктуаций, могут быть наиболее просто сконструированы, если флуктуации являются гармоническими во времени [41, 42]. Детерминистический дихотомный процесс, который можно представить в виде модели с двумя чередующимися состояниями, имеющими постоянные характеристики [43–46], также часто используется для реализации рэтчет-эффекта. В то же время существуют рэтчеты с релаксационным запаздыванием отклика на детерминистический дихотомный процесс. В качестве такого процесса используют, например, периодически следующие лазерные импульсы, которые вызывают в наночастице периодический запаздывающий отклик электронной подсистемы [47]. Этот случай описывается теорией, рассматривающей произвольные периодические процессы [44, 47, 48].

Возникновение стохастических флуктуаций в броуновском рэтчете обычно предполагает наличие набора дискретных состояний, например, конформационных состояний белков, между которыми происходят переходы с определёнными константами скоростей [25]. Поскольку белок взаимодействует с окружением по-разному в различных конформационных состояниях, потенциальная энергия частицы является функцией состояния, и её динамика описывается кинетическими уравнениями, содержащими константы скоростей переходов между состояниями. Если состояния хорошо определены и время переходов между ними существенно короче их времён жизни, то можно считать, что константы скоростей переходов не зависят от истории процесса, т.е. процесс классифицируется как марковский. Для удобства описания принято ограничиваться небольшим количеством состояний [49-51], чаще всего двумя [43, 44, 51-61] — в этом случае говорят о стохастическом дихотомном процессе. Наряду с марковскими процессами, управляющими рэтчет-эффектом, для ряда систем, характеризующихся немарковской диффузией, рассматривают модели аномальных молекулярных моторов [28, 62-70]. В большинстве работ по рэтчет-эффекту не учитывается масса частицы, так как броуновское движение рассматривается в режиме сверхзатухания, когда трение преобладает над инерцией. Это приближение является хорошо обоснованным для многих биологических приложений [25, 71].

Поскольку движение броуновских (молекулярных) рэтчетов можно контролировать и при сообщении им энергии они могут выполнять работу, использование таких машин в качестве нанороботов представляется весьма перспективным. Практический потенциал молекулярных моторов получил самое высокое международное признание: Нобелевская премия по химии 2016 г. была присуждена Ж.-П. Соважу, Ф. Стоддарту и Б. Феринге "за проектирование и синтез молекулярных машин" [72, 73]. Наиболее очевидные способы их применения в биологии и медицине — направленная доставка лекарственных средств и сегрегация биологических препаратов (в живых и неживых объектах).

Ожидается, что в недалёкой перспективе броуновские рэтчеты смогут усовершенствовать, дополнить и в ряде случаев заменить традиционные способы транспортировки и сегрегации медицинских препаратов и биологических материалов, такие, например, как рассмотренные выше электро- и диэлектрофорез.

Рэтчеты с флуктуирующей силой [25] могут функционировать внутри организма в тех случаях, когда имеется пространственно-периодический статический потенциал (электростатической или энтропийной природы [74]), а движущей силой, действующей на заряженные частицы, является электрофоретический эффект в переменном поле. С точки зрения теории не существует ограничений для создания с помощью таких рэтчетов любой, причём точно измеряемой, концентрации лекарственных веществ на целевом участке. Это позволило бы расширить возможности медицинского электрофореза.

Использование броуновских рэтчетов в условиях диэлектрофореза могло бы обеспечить селективность перемещения нанообъектов и тем самым создать альтернативу диэлектрофоретическому эффекту или же дополнить его. К преимуществам "диэлектрофоретических рэтчетов" относится и большее количество параметров управления движением, в том числе температура, частота и форма импульсов приложенного поля, вязкость среды и т.п. Эксперимент такого рода, правда, с частицами микрометрового размера (латексными бусинами) осуществлён Л. Горре-Талини с сотрудниками [75].

Действие на частицы пространственно-асимметричного потенциала в сочетании с их диффузией приводило к возникновению направленного движения частиц. Необходимые потенциалы генерировались в диэлектрофоретической ячейке, т.е. в суспензию частиц были погружены электроды особой формы, создававшие неоднородные переменные электрические поля. Использовались два режима действия рэтчетов: с диффузионной стадией и без неё. В первом случае чередовались два состояния, в одном из которых броуновская частица находилась в минимуме пилообразного потенциала, а во втором свободно диффундировала. В режиме без диффузионной стадии поочерёдно использовались два потенциала с близкими характеристиками, взаимно сдвинутые на долю периода, и броуновская частица, соответственно, перемещалась между минимумами этих потенциалов. В обоих режимах наблюдалось хорошее согласие с теоретическими оценками характеристик движения частиц. В частности, частицы разного размера двигались с различной макроскопической скоростью, предоставляя принципиальную возможность разработки эффективной разделительной процедуры и селективного перемещения частиц в заданном направлении.

В отличие от существующих обзоров и монографий по броуновским моторам [25-29, 76], в данном обзоре преследуется цель изложить те принципы управления нанотранспортом с помощью рэтчет-эффекта, которые могли бы быть использованы в различных практических областях, включая доставку лекарственных препаратов в организмах животных и человека. План изложения материала следующий. В разделе 2 приводится наиболее распространённая на сегодняшний день классификация броуновских моторов и обсуждаются основные принципы их функционирования. Условия возникновения рэтчет-эффекта, его параметры и характеристики представлены в разделе 3. Наиболее интересный и практически важный вопрос, возникающий при обсуждении рэтчетэффекта, состоит в выяснении факторов, определяющих направление дрейфа броуновской частицы. Раздел 4 содержит обзор таких факторов, основанный на результатах публикаций последних лет; он даёт представление о преимуществах рэтчет-эффекта в управлении движением нанообъектов по сравнению с простыми методами, сводящимися к воздействию градиентов концентраций или сил с ненулевыми средними значениями. Более детально эти преимущества обсуждаются в заключительном разделе обзора.

# 2. Классификация и принципы функционирования броуновских моторов

Направленное движение наночастиц, возникающее вследствие рэтчет-эффекта, может быть обусловлено различными факторами и, соответственно, описываться разными моделями. Разработанная на сегодняшний день классификация этих моделей отражает различные принципы функционирования броуновских моторов. В основе этой классификации лежит принадлежность к той или иной математической модели; она определяется тем, какие уравнения используются для нахождения средней скорости направленного движения и как вводятся неравновесные флуктуации, подводящие энергию в систему. Поэтому данный раздел знакомит читателя со сведениями, необходимыми для классификации рассматриваемых явлений. Приводятся также примеры реальных экспериментальных систем, иллюстрирующих принципы функционирования рэтчетов. Для наглядности рассматриваются в основном одномерные системы, в которых трение доминирует над инерцией, т.е. осуществляется так называемый режим сверхзатухания, но приводятся и наиболее впечатляющие примеры выхода за пределы одномерного описания в режиме сверхзатухания с учётом инерционных, энтропийных, коллективных и квантовых эффектов.

Основным уравнением теории броуновских моторов является уравнение Смолуховского для функции распределения  $\rho(x, t)$  [77]:

$$\frac{\partial\rho(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2\rho(x,t)}{\partial x^2} + \frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x} U'(x,t) \rho(x,t), \qquad (1)$$

в котором  $D = k_{\rm B}T/\zeta$  — коэффициент диффузии ( $k_{\rm B}$  — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура,  $\zeta$  — коэффициент трения), а приложенная сила -U'(x, t) пространственно-периодична, U'(x + L, t) = U'(x, t), где L — период. Это уравнение описывает безынерционное движение наночастицы с зависящей от времени потенциальной энергией U(x, t), когда трение доминирует над инерцией (режим сверхзатухания). Описание в рамках уравнения Смолуховского соответствует ситуации, в которой время установления равновесного распределения Максвелла в фазовом пространстве скоростей  $\tau_v = m/\zeta$  (m — масса частицы,  $\zeta$  — коэффициент трения) является самым малым характеристическим временем системы.

Ввиду пространственной периодичности приложенной силы для упрощения расчётов характеристик броуновских моторов целесообразно считать, что на каждом пространственном периоде *L* содержится в среднем по одной частице. Тогда удобно ввести нормированную на единицу редуцированную функцию распределения  $\tilde{\rho}(x, t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \rho(x + nL, t), \int_{0}^{L} \tilde{\rho}(x, t) dx = 1$ , удовлетворяющую уравнению Смолуховского (1), и поток [25]

$$\tilde{J}(x, t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J(x + nL, t) = -D \exp\left(-\beta U(x)\right) \times \\ \times \frac{\partial}{\partial x} \left[\exp\left(\beta U(x)\right) \tilde{\rho}(x, t)\right], \quad \beta = (k_{\rm B}T)^{-1}$$
(2)

(для сокращения записи знак "тильда" над этими символами будет в дальнейшем опускаться). Преимущество использования редуцированных величин  $\rho(x, t)$  и J(x, t)состоит в том, что уравнение Смолуховского теперь можно дополнить периодическими граничными условиями и упростить (в случае установившихся процессов) вычисление основной характеристики броуновского мотора — средней скорости направленного движения. Строгое определение этой величины, применимое как для стохастических, так и для детерминистических флуктуаций потенциальной энергии, даётся соотношением:

$$\langle v \rangle \equiv \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \mathrm{d}t \int_0^L \mathrm{d}x J(x, t) \,.$$
 (3)

Признаком существования моторного эффекта является отличное от нуля значение скорости  $\langle v \rangle$ . Для установившихся детерминистических процессов, периодических как в пространстве, так и во времени (с периодом  $\tau$ ), когда функции  $\rho(x, t)$  и J(x, t) также становятся периодическими во времени, определение (3) упрощается:

$$\langle v \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \int_0^L dx J(x, t) \,. \tag{4}$$

Существуют различные подходы к классификации броуновских моторов. Одним из наиболее общих критериев классификации выступает источник неравновесности (вид флуктуаций) в уравнении Смолуховского. Соответственно различают рэтчеты с флуктуирующей температурой, флуктуирующим коэффициентом трения и флуктуирующей потенциальной энергией. Характер флуктуаций, в свою очередь, позволяет выделять более мелкие подклассы [25].

Первый важный класс теоретических моделей составляют броуновские моторы, в которых неравновесность вводится через координатную и/или временную зависимость температуры, входящей в выражение для интенсивности  $2\zeta k_{\rm B}T(x, t)$  гауссова белого шума  $\xi(t)$  (нормированного условием  $\langle \xi(t)\xi(t')\rangle = 2\zeta k_{\rm B}T\delta(t-t'))$ . Этот класс моторов называется тепловыми (температурными) рэтчетами (temperature ratchets), тепловыми моторами или моторами Зибека. Изменяющийся с координатой и/или со временем коэффициент трения  $\zeta(x, t)$ , также определяющий интенсивность гауссова белого шума, позволяет ввести второй класс броуновских моторов, называемый рэтчетами с трением (friction ratchets). Отметим, что в этих двух классах моторов шум  $\xi(t)$ , строго говоря, уже не является равновесным, так как представляет собой произведение истинно равновесного белого шума и фактора, вводящего в систему неравновесность (за счёт его зависимости от x и t).

К третьему классу броуновских моторов относятся системы с флуктуирующей потенциальной энергией (T и  $\zeta$  предполагаются постоянными). В рамках этого класса выделяют подклассы, различающиеся особенностями проявления пространственной и временной асимметрии потенциальной энергии в характеристиках направленного движения моторов. Для удобства обсуждения запишем полную потенциальную энергию частицы U(x, t) в виде суммы пространственно-периодического вклада V[x, f(t)] = V[x + L, f(t)] и вклада однородной флуктуирующей внешней (отклоняющей) силы F(t) (так называемой tilting force):

$$U(x, t) = V[x, f(t)] - F(t) x.$$
 (5)

Первый подкласс рэтчетов с потенциальной энергией вида (5) — это модели, в которых f(t) = 0 и направленное движение индуцируется временными флуктуациями внешней силы F(t) с нулевым средним значением в присутствии стационарного пространственно-периодического потенциала V(x). Такие рэтчеты называются наклонными (tilting ratchets). В этом подклассе различают рэтчеты с флуктуирующей силой (fluctuating force ratchets), для которых F(t) меняется стохастически, и качающиеся рэтчеты (rocking ratchets) с периодической вынуждающей силой F(t). Именно качающиеся рэтчеты наиболее значимы с точки зрения практической возможности управления потенциальной энергией системы. Название "качающийся рэтчет" (rocking ratchet) во многих работах подразумевает как стохастические, так и детерминистические флуктуации внешней силы, т.е. объединяет оба вида рэтчетов и используется как синоним названия "наклонный рэтчет". Часто рэтчеты со стохастическими изменениями внешней силы F(t) называют корреляционными рэтчетами (correlation ratchets) [25, 78, 79].

Второй подкласс составляют рэтчеты, для которых F(t) = 0 и направленное движение индуцируется временными флуктуациями пространственно-периодической потенциальной энергии V[x, f(t)]. В терминологии Реймана [25] такие рэтчеты называются пульсирующими (pulsating ratchets). В этот подкласс входят рэтчеты с флуктуирующим потенциалом (fluctuating potential ratchets), потенциальную энергию которых V[x, f(t)] можно представить в мультипликативной форме V[x, f(t)] == V(x)[1 + f(t)], т.е. временные (периодические или стохастические) изменения потенциальной энергии происходят за счёт изменения её амплитуды. Часто предполагают, что функция f(t) принимает только два значения (дихотомный процесс). Тогда моторный эффект возможен только для асимметричной функции V(x) и при наличии теплового шума. Частным случаем этого вида рэтчетов с флуктуирующим периодическим профилем потенциальной энергии являются активно исследуемые в теоретических и экспериментальных работах так называемые on-off-рэтчеты (on-off ratchets), или мерцающие рэтчеты (flashing ratchets), для которых  $f(t) = \pm 1$  (значению +1 соответствует состояние "on", т.е. "включённое", а значению -1 — состояние "off", т.е. "выключенное"). В ряде работ под мерцающими рэтчетами понимают весь второй подкласс моделей с F(t) = 0 в выражении (5).

Пусть наночастица находится в периодическом кусочно-линейном (пилообразном) асимметричном потенциале (рис. 1), циклически переключающемся из состояния "включено" (оп) в состояние "выключено" (off). При включённом потенциале координата максимума плотности вероятности частицы совпадает с минимумом потенциальной ямы. При выключении потенциала частица с



**Рис. 1.** Три состояния оп-off-рэтчета, поясняющих механизм возникновения направленного движения наночастиц. Затемнённые колоколообразные фигуры отображают функции распределения (плотности вероятности) для наночастицы в каждом состоянии перед переключением потенциалов.

одинаковой вероятностью диффундирует влево и вправо (кривая плотности вероятности расплывается), а при наличии дополнительной силы нагрузки — ещё и одновременно движется в задаваемом ею направлении (графически введение этой силы равнозначно наклону потенциального рельефа на некоторый угол). Поскольку потенциал асимметричен и каждый минимум смещён вправо относительно середины расстояния между двумя соседними максимумами, то при последующем включении потенциала частица с большей вероятностью окажется в правой яме, чем в левой, относительно её исходного положения. Таким образом, периодические чередования on- и off-потенциала в сочетании с процессом диффузии приводят к движению наночастицы вправо, в том числе и против действующей силы нагрузки [80]. При этом принципиально важно наличие теплового шума: он обусловливает возможность диффузии в состоянии "off" моторного процесса. Поступление энергии в систему обеспечивается переключением потенциалов, при этом часть её преобразуется в полезную работу, совершаемую частицей против силы нагрузки. Если обратить асимметрию потенциала (изменить знак наклона зубцов "пилы"), то направление индуцированного движения частицы также изменится на противопопожное.

Отметим, что рассмотренный рэтчет-эффект с детерминистическим включением-выключением потенциала имеет достаточно много практических приложений. Например, он лежит в основе диффузионной сепарации частиц, в частности, сепарации частиц по размерам, которая происходит в диэлектрофоретических рэтчетах [81]. В то же время рэтчет-эффект со случайным (стохастическим) переключением потенциала обеспечивает направленное движение одноголовых кинезинов типа KIF1A [82]. Методом флуоресцентных меток было показано, что характерные значения эффективного коэффициента диффузии и средней скорости направленного движения составляют порядка 10000 нм<sup>2</sup> с<sup>-1</sup> и 300 нм с<sup>-1</sup> соответственно.

Два рассмотренных подкласса рэтчетов демонстрируют различную аналитическую зависимость средней скорости от коэффициентов пространственной ( $\kappa$ ) и временной ( $\varepsilon$ ) асимметрии, которые определяются так, что пространственная симметрия характеризуется значением  $\kappa = 0$ , а временная симметрия — значением  $\varepsilon = 0$ . Соответственно  $\langle v \rangle = \kappa \Phi_{r\kappa} + \varepsilon \Phi_{r\varepsilon}$  для модели качающегося рэтчета и  $\langle v \rangle = \kappa (\Phi_{f\kappa} + \varepsilon \Phi_{f\varepsilon})$  для рэтчетов с флуктуирующим потенциалом, где  $\Phi$  — определённые функции параметров мотора [83]. Кроме того, в адиабатическом пределе  $\tau \to \infty$  средняя скорость отлична от нуля для первого подкласса и стремится к нулю для второго подкласса.

На рисунке 2 показаны схемы функционирования броуновских моторов этих двух подклассов. Потенциальная энергия имеет вид U(x, t) = V(x) - Fxs(t) для рэтчетов с флуктуирующей однородной силой (рис. 2а) и U(x, t) = $= V(x)[u + w\sigma(t)]$  для рэтчетов с флуктуирующей периодической потенциальной энергией (рис. 2б), где  $\sigma(t) =$  $= \varepsilon + s(t) = \pm 1$  с  $\langle s(t) \rangle = 0$ , а *w* и *u* — безразмерные параметры. Функция s(t) принимает два значения с длительностями  $\tau_+$  и  $\tau_-$ , сумма которых равна периоду циклического процесса  $\tau$ . Асимметрия  $\kappa$  функции V(x)характеризует смещение минимумов этой функции относительно среднего расстояния между ближайшими макщеи периодической потенциальной энергией. симумами. Симметричные флуктуации силы ( $\tau_+ = \tau_- = \tau/2$ ,  $\varepsilon = 0$ ) наклоняют периодический потенциальный рельеф вправо и влево на одинаковые углы. При этом

 $=\tau/2$ ,  $\varepsilon = 0$ ) наклоняют периодический потенциальный рельеф вправо и влево на одинаковые углы. При этом пространственная асимметрия этого рельефа ( $\kappa \neq 0$ ) приводит к тому, что при движении направо частице приходится преодолевать более высокие потенциальные барьеры, чем при движении налево (левая часть рис. 2а). Асимметричные флуктуации силы ( $\varepsilon \neq 0$ ) наклоняют периодический потенциальный рельеф на разные углы, что приводит к движению в направлении большего наклона (правая часть рис. 2а). Таким образом, направление движения, определяемое асимметрией рельефа, можно обратить, введя ненулевой коэффициент временной асимметрии.

Броуновские моторы с флуктуирующей периодической потенциальной энергией имеют совершенно иной механизм работы. В случае симметричных временных флуктуаций ( $\varepsilon = 0$ ) направленное движение возникает изза того, что в состоянии с меньшей амплитудой асимметричного потенциального рельефа облегчены переходы частицы через потенциальный барьер, находящийся ближе к минимуму потенциальной ямы (левая часть рис. 26). Напротив, в случае асимметричных временны́х флуктуаций ( $\varepsilon \neq 0$ ) и флуктуирующей по знаку потенциальной энергии (u = 0) направленное движение возникает исключительно за счёт различия времён жизни состояний дихотомного процесса, т.е. временной асимметрии. В более длительном состоянии термодинамически оправдана локализация частицы вблизи минимума потенциальной ямы, а в менее длительном преобладает кинетический эффект быстрого спуска частицы

**Рис. 2.** Схемы функционирования двух подклассов броуновских моторов: (а) с флуктуирующей однородной силой, (б) с флуктуирующей периодической потенциальной энергией.



по крутому участку потенциального рельефа (правая часть рис. 26). При этом направление движения противоположно тому, которое реализуется в случае  $\varepsilon = 0$  и  $u \neq 0$ .

Для пульсирующих рэтчетов общего вида, в которых изменяется не только амплитуда, но и форма потенциального профиля, наличие теплового шума и асимметричность флуктуирующих потенциальных профилей уже не являются необходимыми условиями существования моторного эффекта. К пульсирующим рэтчетам относятся также рэтчеты с "движущимся потенциалом" (traveling potential ratchets) вида V[x, f(t)] = V[x - f(t)]. В простейшем случае полагают  $f(t) \equiv ut$ , где uпостоянная скорость дрейфа самого потенциального рельефа. Такие рэтчеты "с истинно движущимся потенциалом" (genuine traveling potential ratchets) описывают стоксов сдвиг частиц, помещённых в дрейфующий периодический потенциал. В качестве второго примера укажем на рэтчеты, работающие благодаря дихотомному процессу циклического переключения потенциалов, сдвинутых на полпериода; в этом случае периодическая функция f(t), определённая на интервале  $0 < t < \tau$ , имеет вид  $f(t) = (L/2) \theta(\tau_a - t)$ , где  $\tau_a$  и  $\tau_b = \tau - \tau_a$  — времена жизни состояний a и b ( $\theta(t) = 1$  при t > 0 и  $\theta(t) = -1$  при t < 0). Обе эти модели рэтчетов при определённых условиях характеризуются высокой эффективностью.

Прототипом таких моделей являются двухголовые кинезины, движение которых вдоль микротрубки состоит из периодически повторяющихся циклов. Источником энергии для движения этих моторных белков против сил вязкого трения являются реакции связывания и гидролитического расщепления АТФ (аденозинтрифосфата, ATP) на АДФ (дифосфат аденозина, ADP) и неорганический фосфат  $P_i$  (ATP + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  ADP + P<sub>i</sub>+  $+20k_{\rm B}T$ , где  $T \approx 300$  K), так что каждый цикл даёт энергетический выход 20k<sub>B</sub>T [84, 85]. Головы кинезина попеременно находятся в состояниях, когда одна из них контактирует с тубулином микротрубки, а вторая, связанная с молекулой АДФ, удалена от микротрубки и не имеет с ней контакта. За один шаг моторного белка вдоль микротрубки каждая голова проходит расстояние длиной 2 димера тубулина (8 нм) и может развивать скорость около 800 нм  $c^{-1}$ , совершая работу против силы нагрузки до 5 пН [86, 87].

Существуют и другие виды рэтчетов, представляющих собой комбинации и обобщения двух рассмотренных выше подклассов. Примером может служить модель, основанная на синхронных флуктуациях симметричного потенциала и приложенной однородной силы. Принцип работы таких рэтчетов весьма прост. Если функции f(t) и F(t) в соотношении (5) синхронно флуктуируют между двумя наборами значений, то можно создать так называемый затворный механизм (gating mechanism), т.е. сделать так, чтобы потенциальный профиль был выключен при положительных значениях F(t) и тормозил обратное движение при отрицательных значениях F(t). В результате при  $\langle F(t) \rangle = 0$  частица будет двигаться в сторону положительных значений F(t) даже в пространственно симметричном потенциале V[x, f(t)]. Такой механизм может быть реализован в двумерном приповерхностном моторе, который одновременно совершает продольные и поперечные движения относительно плоскости полярной подложки вследствие флуктуаций наклонной к поверхности внешней силы [83, 88, 89].

Выход за рамки одномерного описания открывает дополнительные возможности для реализации рэтчетэффекта. В среде с периодически размещёнными асимметричными рассеивателями направленное движение может возникать под действием осциллирующей силы с нулевым средним значением (действие рэтчетов в двумерной системе с флуктуирующей однородной силой) [90].

Отдельный тип броуновских моторов — так называемые геометрические, или энтропийные, рэтчеты — связан с броуновским движением в трубках и каналах, сечение которых периодически меняется. В таких условиях энтропия диффундирующей частицы определяется доступной для неё областью пространства, т.е. зависит от её координаты вдоль оси канала. Тогда энтропия частицы, умноженная на её тепловую энергию, может рассматриваться как энтропийный потенциал [91], играющий роль обычного энергетического потенциала в задаче об одномерной диффузии. Исходя из этой аналогии можно ожидать, что периодические или случайные несмещённые воздействия на частицу в асимметричных трубках и каналах могут приводить к возникновению рэтчет-эффекта. Энтропийные рэтчеты, подобно традиционным энергетическим, действуют благодаря флуктуациям силы [92] и периодического потенциала [74, 93] (entropic rocking and flashing ratchets). Примечательно, что при одной и той же форме канала сферические частицы разного радиуса имеют различные области пространства, доступные для диффузии: при малых радиусах эти области почти совпадают с внутренним пространством канала, а при больших могут быть гораздо меньше. Поэтому от радиуса частиц зависит не только коэффициент диффузии, но и энтропийный потенциал. Благодаря этому можно предложить эффективный механизм разделения наночастиц по размерам под действием флуктуирующей силы [94]. Кроме того, если можно изменять размер частиц посредством какого-либо внешнего процесса, то энтропийный рэтчет будет функционировать вследствие флуктуаций и коэффициента диффузии, и энтропийного потенциала [74, 93]. В качестве такого внешнего процесса может выступать импульсное ультрафиолетовое (УФ) облучение, создающее или разрушающее перекрёстные связи между фотохромными группами [95], или чередование УФ и видимого облучения, вызывающее обратимое изменение размеров частиц фоточувствительного микрогеля [96].

Интересно, что коллективный рэтчет-эффект в трубках и каналах с периодически меняющимся сечением может быть достигнут под действием флуктуирующей силы и при наличии отталкивательных взаимодействий между диффундирующими частицами. Действительно, наличие таких взаимодействий приводит к тому, что частицы прижимаются к стенкам канала и их распределение претерпевает пространственную модуляцию. Она асимметрична для асимметричных каналов, и вследствие этого возникает направленное движение, инициированное несмещёнными флуктуациями силы [26]. Моделирование этого явления методом молекулярной динамики впервые было выполнено в работе [97] на примере транспорта флюксонов в сверхпроводящих устройствах.

Учёт квантово-механических законов в моделях искусственных броуновских моторов приводит к принципиально новым эффектам, которые были невозможны при классическом описании. Квантовая природа флуктуаций и законы квантовой эволюции, управляемые квантовой статистической механикой, позволяют обнаружить неожиданные транспортные механизмы, которые возникают благодаря подбарьерному туннелированию и надбарьерному отражению частицы, а также вследствие явного учёта её инерции [26]. При этом механизм переноса частиц определяется их массой, температурой среды, величиной и формой преодолеваемого барьера, а также флуктуациями реакционной системы и молекулярного окружения [98-101]. На температурную зависимость константы скорости туннельного переноса влияет реорганизация среды [102], изменение формы и величины потенциального барьера при межмолекулярных колебаниях [99, 100] и диссипация энергии вследствие различных флуктуаций (см. обзоры [26, 101] и ссылки в них).

Первое теоретическое описание квантового рэтчета проведено в пионерской работе Реймана, Грифони и Ханги [103], которые обнаружили целый ряд впечатляющих следствий квантовых эффектов. Во-первых, средняя скорость направленного движения квантовых частиц была значительно выше, чем у тех же частиц при классическом описании. Особенно сильно это различие сказывалось в области низких температур, где при классическом описании скорость частиц обращалась в ноль, а при квантовом описании оставалась ненулевой за счёт подбарьерного туннелирования. Но самый удивительный результат учёта квантовых эффектов состоял в обращении направления движения с понижением температуры, и этот теоретический вывод вскоре был подтверждён экспериментально [104]. В настоящее время рэтчет-эффект изучается и в таких системах, которые просто невозможно описать без квантово-механической теории. К ним относятся, например, электронные рэтчеты и холодные атомы в оптических решётках [105]. Необычные проявления рэтчет-эффекта в чисто квантовых системах (связанных джозефсоновских переходах, квантовых точках, молекулярных проводах и др.) подробно рассмотрены в обзоре [26].

## 3. Рэтчет-эффект, его параметры и характеристики

При изучении рэтчет-эффекта исследователи интересуются измерением или вычислением определённых его характеристик, которые зависят от параметров окружающей среды, пространственно-временной зависимости потенциальной энергии и неравновесных флуктуаций, подводящих энергию в систему. В зависимости от значений этих параметров выбирают различные приближения, которые используются для теоретического описания рэтчет-эффекта.

Рэтчет-эффект имеет место при выполнении ряда условий [25, 106, 107]. Первым из них является наличие неравновесных флуктуаций, обеспечивающих подвод энергии в систему от различных внешних источников. Источником таких флуктуаций могут быть излучение, термические процессы, быстропротекающие химические реакции или резко изменяющиеся электрические поля, вызывающие, например, скачкообразные изменения констант скоростей химических реакций, связанных с направленным переносом наночастиц. Второе важное условие осуществления направленного движения — это наличие выделенного направления в системе, возникающего вследствие асимметрии потенциальной энергии наночастицы в рассматриваемой среде. Приведённые в разделе 2 примеры реализации рэтчет-эффекта ярко иллюстрируют необходимость выполнения этих условий.

Параметры рэтчет-эффекта зависят от типа неравновесных флуктуаций и вида потенциальной энергии, описывающей взаимодействие наночастицы со средой. Температура среды и коэффициент трения, определяющие коэффициент диффузии рассматриваемой частицы в среде, также относятся к параметрам рэтчет-эффекта. Так, при рассмотрении детерминистических флуктуаций, описываемых периодической функцией времени, важнейшим параметром является её период т. Аналогом периода для стохастического дихотомного процесса является обратная сумма  $(\gamma_{+}^{-1} + \gamma_{-}^{-1})^{-1}$  обратных частот переходов  $(\gamma_{+}$  и у\_) между двумя состояниями этого процесса. Другой параметр, сумма частот переходов, определяет обратное время корреляции  $\Gamma = \gamma_+ + \gamma_-$ . Все эти временные параметры, характеризующие флуктуации, могут конкурировать с временными параметрами, описывающими свойства пространственно-периодического потенциального профиля. К последним относится, прежде всего, характерное время диффузии  $\tau_D$  на периоде L потенциального профиля,  $\tau_{\rm D} = L^2/D$ , где D — коэффициент диффузии. Если потенциальный профиль содержит узкие участки быстрого изменения с шириной  $l \ll L$ , то возникает другое характерное время диффузии на этих участках,  $\tilde{\tau}_{\rm D} =$  $l^2/D$ , гораздо меньшее, чем  $\tau_D$ . Поэтому с изменением периода флуктуаций τ (или частоты Γ) можно ожидать особого поведения характеристик рэтчета, когда т оказывается порядка  $\tau_D$  и  $\tilde{\tau}_D$  [44, 47, 48, 61, 76, 108].

На рисунке 3 приведены частотные зависимости средней скорости в безразмерных единицах, рассчитанные по соотношениям работы [61] для двух основных подклассов рэтчетов, функционирующих за счёт асимметрии пилообразного потенциала  $(V(x) = V_0 x/l \, для x \in [0, l]$  и  $V(x) = V_0(L - x)/(L - l)$  для  $x \in [l, L]$ : для рэтчета с флуктуирующей силой (верхняя часть рисунка) и пульсирующего on-off-рэтчета (нижняя часть рисунка) (аналогичные частотные зависимости обсуждались в [53, 76]). При одинаковой асимметрии потенциального профиля V(x) направления движения для этих двух подклассов рэтчетов противоположны. При этом низкочастот



**Рис. 3.** Семейства частотных зависимостей средней скорости (в безразмерных единицах) для рэтчета с флуктуирующей силой (верхняя часть рисунка) и пульсирующего on-off рэтчета (нижняя часть рисунка), рассчитанные по формулам (7) для одного и того же пилообразного потенциала с различными отношениями ширины линейных участков *l* к периоду  $L, \xi = l/L$ .

ная (НЧ) асимптотика средней скорости пульсирующего рэтчета равна нулю, тогда как для рэтчета с флуктуирующей силой она отлична от нуля. Параметр т<sub>D</sub> выделяет НЧ-область ( $\Gamma < \tau_{\rm D}^{-1}$ ), в которой скорость почти не зависит от частоты для рэтчета с флуктуирующей силой или линейно убывает с Г для пульсирующего рэтчета. Наличие участков *l* « *L* и малых характерных времён  $\tilde{\tau}_{\rm D} \ll \tau_{\rm D}$  для пульсирующего on-off-рэтчета приводит к тому, что в области высоких частот  $\tau^{-1}$ , соответствующей временам т порядка тор, средняя скорость очень медленно убывает с ростом частоты и стремится к ненулевому значению в случае предельно асимметричного пилообразного потенциала с  $l \rightarrow 0$  [60, 61, 109]. Что касается скорости рэтчетов с флуктуирующей силой, высокочастотная область характеризуется спадом, пропорциональным  $\tau^{-3}$  для произвольных гладких потен-

циалов,  $\tau^{-5/2}$  для пилообразного потенциала с точками заострения, но без скачков ( $l \neq 0$ ), и  $\tau^{-1}$  при наличии скачков (l = 0) [61, 110]. Таким образом, ВЧ-область оказывается весьма чувствительной к форме потенциального профиля.

В НЧ-области реализуется адиабатический режим движения, при котором зависимости средней скорости (и энергетических характеристик) от формы потенциального профиля могут быть представлены в аналитической форме [76, 106, 111]. Например, средняя скорость для рэтчета с пилообразным потенциалом, переключающимся между состояниями *a* и *b*, выражается соотношениями [112, 113]:

$$\langle v \rangle = \frac{L}{2\tau} \kappa f(a,b) ,$$

$$f(a,b) = \frac{a}{\sinh^2 a} + \frac{b}{\sinh^2 b} - \frac{a+b}{a-b} \frac{\sinh(a-b)}{\sinh a \sinh b} ,$$

$$(6)$$

где  $a = \beta V_a/2$ ,  $b = \beta V_b/2$ ,  $V_a$  и  $V_b$  — высоты потенциальных барьеров в состояниях a и b,  $\kappa = 1 - 2l/L$  — параметр асимметрии, а функция f(a,b) представлена на рис. 4.

Другое приближение, активно используемое в теории рэтчетов для получения аналитических соотношений, соответствует малым отношениям высот потенциальных барьеров к тепловой энергии  $k_{\rm B}T$  и называется высокотемпературным [44] (или низкоэнергетическим



**Рис. 4.** Зависимость средней скорости движения (в безразмерных единицах) для адиабатического рэтчета, функционирующего в дихотомном режиме  $a \rightleftharpoons b$  (соотношения (6)), от отношений амплитуд  $V_a/2$  и  $V_b/2$  пространственного изменения потенциальных энергий к тепловой энергии  $k_{\rm B}T$ .

[52]). Примером может служить представление [61]:

$$\begin{aligned} \langle v \rangle_{f} &= \frac{L}{\tau} \Phi_{f}, \quad \langle v \rangle_{r} = -\beta L \zeta^{-1} F^{2} \Phi_{r}, \quad \Phi_{r} = 2 \Phi_{f} + \Delta \Phi_{r}, \\ \Phi_{f} &= \frac{(\zeta' - \zeta)(\beta V_{0})^{3}}{128(\zeta' \zeta z^{2})^{2}} \left[ 6f_{1}(z, \zeta) - 3f_{2}(z, \zeta) + f_{1}(z, \zeta)f_{2}(z, \zeta) \right], \\ \Delta \Phi_{r} &= -\frac{(\zeta' - \zeta)(\beta V_{0})^{3}}{16(\zeta' \zeta z^{2})^{2}} \left[ 2f_{1}(z, \zeta) - f_{2}(z, \zeta) \right], \end{aligned}$$
(7)

$$\begin{split} f_1(z,\xi) = &1 - \frac{\sinh\left(z\xi\right)\sinh\left(z\xi\right)'}{\xi\xi'z\sinh z}, \ f_2(z,\xi) = &1 - \frac{\sinh\left[z(\xi-\xi')\right]}{(\xi-\xi')\sinh z}, \\ z = &\frac{L}{\sqrt{D\tau}} = \sqrt{\frac{\tau_{\rm D}}{\tau}}, \quad \xi = &\frac{l}{L}, \quad \xi' = &1 - \xi, \end{split}$$

справедливое при стохастическом переключении состояний с одинаковыми частотами  $\gamma_+ = \gamma_- = 2/\tau = \Gamma/2$  для on-off-рэтчета, пульсирующего между пилообразным и нулевым потенциалами (индексы f), и рэтчета с флуктуирующей силой (индексы r), в котором пилообразный потенциал претерпевает флуктуации  $\pm Fx$ . Зависимости на рис. 3 построены по формулам (7).

Влияние характера флуктуаций на частотную зависимость средней скорости движения изучалось в работе [108] в рамках высокотемпературного приближения и при синусоидальной пространственной зависимости w(x)флуктуационной части потенциальной энергии аддитивно-мультипликативного вида  $U(x, t) = u(x) + \sigma(t)w(x)$ . Оказалось, что при произвольной асимметричной форме стационарной части u(x) потенциального профиля частотная зависимость средней скорости пропорциональна функционалу  $\Psi{\sigma(t)}$  от функции  $\sigma(t)$ , описывающей временную зависимость детерминистических или стохастических флуктуаций. На рисунке 5 изображена зависимость этого функционала от обратного периода флуктуаций (среднего периода в стохастическом случае) для флуктуаций различных типов. Из рисунка 5 следует, что детерминистические флуктуации характеризуются более узкими частотными распределениями, чем стоха-



**Рис. 5.** Частотная зависимость средней скорости движения для различных типов детерминистических или стохастических флуктуаций: детерминистических ступенчатых и синусоидальных временны́х зависимостей  $\sigma(t)$  (сплошная (I) и штрихпунктирная (2) линии) и стохастического дихотомного процесса с тем же средним периодом (штриховая линия (3)).

стические, причём в рамках детерминистических флуктуаций ступенчатое дихотомное изменение функции  $\sigma(t)$ даёт больший эффект, чем синусоидальное. С другой стороны, НЧ-асимптотики средней скорости одинаковы и линейны для дихотомных детерминистических и стохастических флуктуаций и квадратичны для синусоидальных флуктуаций.

Более эффективным, но и более сложным приближением, требующим привлечения аппарата функций Грина, является приближение малых флуктуаций; оно предполагает, что в выражении  $U(x, t) = u(x) + \sigma(t)w(x)$  амплитуда изменения пространственно-периодической функции u(x) произвольна, функция  $\sigma(t)$  порядка единицы, а отношение амплитуды изменения функции w(x) к тепловой энергии  $k_{\rm B}T$  является малой величиной. В этом приближении средняя скорость рэтчета может быть представлена унифицированной формулой [114]:

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= L\beta^2 D^2 \int_0^L dx \,\rho_+(x) \,w'(x) \int_0^L dx' \,S(x, \,x') \times \\ &\times \frac{\partial}{\partial x'} \,w'(x') \,\rho_-(x') + O(w^3) \,, \end{aligned} \tag{8} \\ S(x, \,x') &= \int_0^\infty dt \,g(x, \,x', \,t) \,K(t) \,, \\ \rho_\pm(x) &= \frac{\exp\left(\pm\beta u(x)\right)}{\int_0^L dx \exp\left(\pm\beta u(x)\right)} \,, \end{aligned}$$

где g(x, x', t) — запаздывающая (g(x, x', t) = 0 при t < 0) функция Грина диффузии в стационарном потенциале u(x), а  $K(t) \equiv \langle \sigma(t_0 + t)\sigma(t_0) \rangle$  — корреляционная функция. Соотношение (8) справедливо как для детерминистических, так и для стохастических временных зависимостей  $\sigma(t)$ . Более того, из этого соотношения следуют все известные аналитические выражения для  $\langle v \rangle$ , полученные в различных приближениях и дополнительно разложенные по малому параметру w(x) [76]. Если w(x)периодическая функция (w(x + L) = w(x)), то полученные результаты относятся к пульсирующим рэтчетам, тогда как подстановка w(x) = Fx ( $F = \text{const}, \langle \sigma(t) \rangle = 0$ ) соответствует рэтчетам с флуктуирующей силой. Например, в случае on-off-рэтчета с плавными функциями u(x)и w(x) и со стохастическим переключением состояний средняя скорость в ВЧ-области обратно пропорциональна частоте  $\Gamma$  и определяется соотношением [112, 115] (см. также [25, 76]):

$$\langle v \rangle_f = \frac{LD^2 \beta^3}{\Gamma} \frac{\int_0^L dx \, u'(x) [w'(x)]^2}{\int_0^L dx \exp\left(\beta u(x)\right) \int_0^L dx \exp\left(-\beta u(x)\right)} \,. \tag{9}$$

Кроме основной кинематической характеристики броуновского мотора — средней скорости направленного движения  $\langle v \rangle$  (см. определения (3), (4)) — существуют и важные энергетические характеристики, а именно затраченная энергия  $E_{in}$  и полезная работа  $E_{out}$ , совершаемая мотором против дополнительно вводимой силы нагрузки  $F_1$  (load force) [56, 111]. Для циклических процессов эти величины относятся к периоду процесса  $\tau$ . Соответствующие мощности, входная  $P_{in}$  (power input) и выходная  $P_{out}$  (power output) определяются как  $E_{in}/\tau$  и  $E_{out}/\tau$ . За счёт введения дополнительной силы  $F_1$  рассматриваемая ранее потенциальная энергия (5) заменяется на полную потенциальную энергию  $U(x, t) = V[x, f(t)] - F(t)x + F_1x$ . Здесь положительный знак пе-

ред  $F_1x$  соответствует направлению вектора силы нагрузки против направления движения мотора, а сама величина  $F_1$  введена как модуль этого вектора. Полезная работа, совершаемая за единицу времени, определяется как произведение силы нагрузки и скорости мотора:

$$P_{\rm out} \equiv F_1 \langle v \rangle \,. \tag{10}$$

Затраченная мощность в теории броуновских моторов определяется как средняя энергия, передаваемая частице за единицу времени благодаря изменению её потенциальной энергии:

$$P_{\rm in} \equiv \tau^{-1} \int_0^\tau dt \int_0^L dx \, \frac{\partial U(x, t)}{\partial t} \, \rho(x, t) \,. \tag{11}$$

Диссипативная функция  $\Pi$  (называемая также производством энтропии и характеризующая скорость перехода затраченной энергии в тепло) и эффективность  $\eta$  преобразования затраченной энергии в полезную работу (коэффициент полезного действия) легко рассчитываются по соотношениям (10) и (11) [57, 116]:

$$\Pi \equiv P_{\rm in} - P_{\rm out} , \qquad \eta \equiv \frac{P_{\rm out}}{P_{\rm in}} . \tag{12}$$

Обратим внимание на то, что строгое определение выходной мощности  $P_{out}$  как скалярного произведения вектора силы и вектора скорости предполагает её отрицательное значение для моторов, поскольку вектор силы нагрузки по направлению противоположен вектору средней скорости мотора. Так как  $F_1$  определяется как модуль вектора силы нагрузки, а  $P_{out}$  в соотношении (10) — как положительная величина, то диссипативная функция в (12) записывается в виде разности  $P_{in}$  и  $P_{out}$ . Поэтому требование  $\Pi \ge 0$ , следующее из второго закона термодинамики, приводит к условиям  $P_{out} \le P_{in}$ и  $\eta \le 1$ .

Средняя скорость направленного движения  $\langle v \rangle$  является монотонно убывающей функцией силы нагрузки  $F_1$  (рис. 6) [117]. Она принимает наибольшее значение при  $F_1 = 0$  и обращается в нуль при некотором значении  $F_1 = F_s$ , соответствующем точке остановки мотора. Зна-



**Рис. 6.** Средняя скорость  $\langle v \rangle$  (сплошные линии, левая ось) и эффективность  $\eta$  (пунктирные линии, правая ось) как функции силы нагрузки  $F_1$  для предельно асимметричного пилообразного потенциала с  $\beta V_0 = 15$ , флуктуирующего на полпериода с безразмерными частотами  $\Gamma L^2/2D$  ( $\gamma_+ = \gamma_- = \Gamma/2$ ), значения которых указаны возле кривых.

чение  $F_s$  является важной характеристикой мотора, поскольку характеризует способность мотора противодействовать нагрузке. Согласно соотношениям (10) и (11) эффективность броуновского мотора пропорциональна произведению  $F_1\langle v \rangle$ , поэтому она обращается в нуль как при  $F_1 = 0$ , так и при  $F_1 = F_s$ . Это означает, что эффективность является немонотонной функцией силы нагрузки, принимающей максимальное значение  $\eta_{max}$  при определённом значении  $F_1$  (см. рис. 6). На основе анализа

тивность является немонотонной функцией силы нагрузки, принимающей максимальное значение  $\eta_{\rm max}$  при определённом значении  $F_1$  (см. рис. 6). На основе анализа различных моделей пульсирующих рэтчетов [25, 43, 48, 51, 56, 57, 109, 111, 117], осуществляющих направленное движение наночастицы в зависящем от времени периодическом потенциале, были сформулированы необходимые и достаточные условия их высокоэффективной работы ( $\eta_{\text{max}} \rightarrow 1$ ) [48, 51, 57, 106]: 1) адиабатичный (медленный или быстрый) процесс изменения потенциального рельефа во времени, 2) сдвиг (непрерывный или скачкообразный) экстремумов потенциала, 3) наличие эффективного механизма выпрямления неравновесных флуктуаций при больших (превышающих тепловую энергию) амплитудах потенциального профиля и, кроме того, определённая асимметричная форма этого профиля при адиабатически быстром режиме.

## 4. Факторы, определяющие направление движения

Как уже отмечалось, основным фактором, определяющим направление движения броуновского мотора, является асимметрия потенциального профиля. В тех случаях, когда этот профиль изменяет свою форму с течением времени, бывает очень трудно, а часто и невозможно заранее, без конкретных расчётов, определить направление движения, возникающего вследствие рэтчет-эффекта. Для мультипликативной формы потенциальной энергии V[x, f(t)] = V(x)[1 + f(t)] существует только одна не зависящая от времени функция координаты V(x). Для аддитивно-мультипликативной формы U(x, t) = u(x) + $+\sigma(t)w(x)$  надо рассматривать две функции координаты, u(x) и w(x). В то же время и вид временной зависимости потенциальной энергии, задаваемый функциями f(t) и  $\sigma(t)$ , может влиять на направление движения. Инерционные и квантовые эффекты привносят дополнительные факторы, которые могут обращать направление движения. Рассмотрению этих особенностей посвящён данный раздел.

Для начала вернёмся к рассмотрению простейшего потенциального профиля с одним максимумом и одним минимумом на пространственном периоде L (см. рис. 1). Легко видеть, что движение on-off-рэтчета происходит в сторону, соответствующую меньшему расстоянию от какого-либо минимума до ближайшего максимума (см. пояснения в разделе 2). Рассмотрим теперь более сложный потенциальный профиль, изображённый на рис. 7а. Период потенциального профиля содержит два минимума, правый x<sub>r</sub> и левый x<sub>l</sub>. Правый минимум ближе к наибольшему максимуму в точке x = L, а левый минимум ближе к такому же максимуму в точке x = 0. При этом правый минимум глубже левого на энергию  $\Delta V$ . В случае низких температур, когда  $k_{\rm B}T \ll \Delta V \ (\beta \Delta V \gg 1)$ , вероятность пребывания частицы в левом минимуме стремится к нулю, так что задача сводится к рассмотренной выше для одноямного потенциального профиля, и благодаря рэтчет-эффекту частица будет двигаться направо.



**Рис. 7.** (а) Схематическое изображение двухъямного потенциального профиля в модели оп-off-рэтчета, допускающего обращение направления движения броуновской частицы с изменением температуры. (б) Семейства температурных зависимостей средней скорости рэтчета при различных парах значений *x*<sub>1</sub> и *x*<sub>r</sub>.

Предположим теперь, что левый локальный минимум ближе к левому барьеру, чем правый абсолютный минимум к правому барьеру, т.е.  $x_l < L - x_r$ . Тогда с ростом температуры вероятность пребывания вблизи левого минимума будет расти и появятся предпосылки для движения частицы налево. В рамках адиабатического приближения и кинетического подхода рассмотренный пример изменения направления движения с ростом температуры может быть описан количественно [118]:

$$\langle v \rangle = \frac{1}{\tau} \left[ \frac{x_{\rm r} + x_{\rm l} \exp\left(-\beta\Delta V\right)}{1 + \exp\left(-\beta\Delta V\right)} - \frac{L}{2} \right]. \tag{13}$$

Семейства температурных зависимостей средней скорости при разных парах значений  $x_1$  и  $x_r$  приведены на рис. 76. Легко показать, что точка остановки броуновского мотора соответствует температуре

$$T_{\rm s} = \frac{k_{\rm B}^{-1} \Delta V}{\ln\left[(L/2 - x_{\rm l})/(x_{\rm r} - L/2)\right]}, \quad x_{\rm l} + x_{\rm r} < L.$$
(14)

Таким образом, при  $T < T_{\rm s}$  броуновская частица движется направо, а при  $T > T_{\rm s}$  — налево, и направлением движения можно управлять путём изменения температуры.

При рассмотрении переключений между сложными потенциальными рельефами с несколькими минимумами и максимумами на периоде бывает далеко не просто определить направление движения, обусловленное рэтчет-эффектом. С другой стороны, если речь идёт о процессах, в которых диффузия не играет доминирующей роли и направленное движение имеет место даже при нулевой температуре, знак средней скорости может быть

определён довольно просто. Подобные процессы рассматривались при моделировании сокращения мышц: сдвиг молекулы белка миозина относительно актинового волокна возникал непосредственно за счёт гидролиза АТФ (tight mechanochemical coupling) [119]. Рабочий ход (power stroke) такого белкового мотора не связан с диффузионным (или термоактивационным) движением частицы [120], поэтому долгое время считалось, что моторы этого типа (power stroke motors) нельзя описывать в терминах теории броуновских моторов (рэтчетов). Впоследствии оказалось, что концепция броуновского мотора одинаково хорошо применима к процессам со слабой и сильной механохимической связью, порождающей направленное движение [51]. В первом случае достаточно рассматривать флуктуации потенциальной энергии с неизменными, а во втором — с изменяющимися положениями экстремумов [106]. Изменение положений экстремумов является также одним из необходимых условий высокой эффективности броуновского мотора.

Рассмотрим движение броуновской частицы, потенциальная энергия которой флуктуирует между двумя периодическими (с одинаковым периодом L) потенциальными рельефами  $U_{\sigma}(x)$  ( $\sigma = \pm 1$ ) с настолько большими временами жизни  $\tau_{\sigma}$ , что в них успевает установиться термодинамическое равновесие (адиабатическое приближение). В адиабатическом приближении стирается различие между стохастическим и детерминистическим переключением потенциальных рельефов [44], так что флуктуационный процесс можно считать циклическим с периодом  $\tau = \tau_1 + \tau_{-1}$ . Пусть  $a_{\sigma}$  и  $b_{\sigma}$   $(a_{\sigma}, b_{\sigma} \in (0, L))$ соответственно обозначают координаты наименьшего минимума и наибольшего максимума потенциального рельефа  $U_{\sigma}(x)$  (рис. 8). Можно показать [121], что в адиабатическом приближении и при низких температурах (достаточных, однако, для преодоления малых барьеров между соседними локальными минимумами) средняя скорость и её знак могут быть определены довольно просто с помощью расчёта функции  $\Phi$ :

$$\langle v \rangle = \frac{L}{\tau} \Phi, \quad \Phi = \sum_{\sigma=\pm 1} \left[ \theta(b_{\sigma} - a_{\sigma}) - \theta(b_{\sigma} - a_{-\sigma}) \right], \quad (15)$$

где  $\theta(x)$  — тэта-функция, равная 1 при x > 0, 1/2 при x = 0 и -1 при x < 0. Наличие или отсутствие движения в низкотемпературном пределе, а также направление этого

движения определяются относительным расположением четырёх экстремумов  $a_{\sigma}$  и  $b_{\sigma}$  ( $\sigma = \pm 1$ ). Для потенциалов, флуктуирующих по амплитуде, положения экстремумов двух потенциалов совпадают, а именно:  $a_1 = a_{-1}, b_1 =$ = b<sub>-1</sub>, когда положения минимумов и максимумов одинаковы в обоих потенциалах, и  $a_1 = b_{-1}$ ,  $b_1 = a_{-1}$ , когда минимум одного потенциала становится максимумом другого и наоборот. Легко проверить, что в этих случаях  $\Phi = 0$ . Средняя скорость движения отлична от нуля только при чередовании положений минимумов и максимумов флуктуирующих потенциалов (круговые диаграммы на рис. 8). Положительное и отрицательное направление движения (рис. 8а, б) соответствуют циклическому обходу экстремумов по часовой стрелке и против неё. Анализ траекторий движения (стрелки вдоль и поперёк профилей потенциальной энергии) показывает, что результирующее направление движения определяется направлением от максимума к минимуму какоголибо потенциала при условии, что между ними расположен максимум другого потенциала. При таком расположении экстремумов частица в каждом потенциальном рельефе движется к минимальной точке, минуя барьеры другого потенциала благодаря переключениям между двумя потенциалами. Легко проверить, что в случае симметричных потенциалов, когда  $|a_{\sigma} - b_{\sigma}| = L/2$ , чередования положений минимумов и максимумов флуктуирующих потенциалов не происходит, так что средняя скорость равна нулю, как и должно быть.

Обращение направления движения легко осуществить в тех случаях, когда форма стационарной части потенциального рельефа u(x) отличается от его флуктуирующей части w(x) в аддитивно-мультипликативном представлении потенциальной энергии  $U(x, t) = u(x) + +\sigma(t)w(x)$ . Например, если u(x) представляет собой пилообразный потенциал, асимметрия которого характеризуется отношением  $\lambda = l/L$ , а w(x) описывается гармоникой  $w(x) = w \cos[2\pi(x/(L - \lambda_0))]$  с фазовым сдвигом  $\lambda_0$  (рис. 9а), то направление движения зависит от значений параметров  $\lambda$  и  $\lambda_0$ . В рамках высокотемпературного приближения эту зависимость можно представить диаграммой в фазовом пространстве параметров  $\lambda$  и  $\lambda_0$  (рис. 9б) [108].

Кроме асимметрии и особенностей потенциального рельефа, на феномен возникновения направленного дви-



Рис. 8. Механизм возникновения направленного движения направо (а) и налево (б) при переключении потенциалов. Движение при низких температурах становится возможным при чередовании положений максимумов и минимумов переключающихся потенциалов.



Рис. 9. (а) Пилообразный стационарный рельеф u(x) и гармоническая флуктуационная составляющая w(x) потенциальной энергии броуновского мотора. (б) Фазовая диаграмма параметров  $\lambda$  и  $\lambda_0$ , задающая области значений, которые соответствуют движению направо или налево (светлые и затемнённые области соответственно).



**Рис. 10.** Средняя скорость (в единицах параметра  $v^*$ , определённого в (16)), как функция безразмерного частотного параметра Z при различных значениях параметра временной асимметрии  $\varepsilon$ . Симметричные потенциальные рельефы  $U_{\pm}(x)$  показаны на вставке.

жения вследствие неравновесных флуктуаций также существенно влияют динамические эффекты. Наиболее яркий пример такого влияния приведён в работе [60]. Рассмотрим стохастическое переключение двух симметричных потенциальных профилей  $U_+(x) = U_+ \cos(2\pi x/L)$  и  $U_-(x) = U_- \sin(4\pi x/L)$  с частотами  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$  (см. вставку на рис. 10). Обратим внимание на то, что каждый из этих профилей симметричен, поэтому асимметрия системы возникает исключительно за счёт динамического эффекта их переключения. Используя высокотемпературное приближение и простейшие формы потенциальных профилей, ограниченные первой и второй пространственными гармониками, можно вывести простое выражение для средней скорости движения:

$$\langle v \rangle = -\frac{\pi}{4} v^* (1 - \varepsilon^2) Z \frac{1 - 2(1 - 3\varepsilon) Z}{(1 + 4Z)^2 (1 + Z)} ,$$

$$Z = \frac{(\gamma_+ + \gamma_-) L^2}{(4\pi)^2 D} , \quad v^* \equiv \frac{U_+^2 U_-}{(k_{\rm B}T)^3} \frac{D}{L} , \quad \varepsilon = \frac{\gamma_- - \gamma_+}{\gamma_- + \gamma_+} .$$
(16)

Зависимость  $\langle v \rangle / v^*$  от безразмерного частотного параметра Z при различных значениях параметра временной асимметрии  $\varepsilon$  представлена на рис. 10. Примечательно, что рэтчет-эффект имеет место и в отсутствие временной асимметрии ( $\varepsilon = 0$ ). Этот результат согласуется с известными представлениями, согласно которым пространственная симметрия может разрушаться динамическими эффектами (такими как, например, смешение гармоник [122] или динамический выбор направления движения ансамблем взаимодействующих частиц [123]). В нашем случае разрушение симметрии возникает за счёт сдвига минимумов переключающихся потенциальных рельефов.

Точки остановки, в которых происходит обращение направления движения, возникают также в широком интервале изменения параметра временной асимметрии,  $\varepsilon \in (-1, 1/3)$ , включающем точку  $\varepsilon = 0$ . Кроме того, поскольку параметр Z зависит не только от суммы частот  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$  переключения потенциалов, но и от температуры (через коэффициент диффузии D), направление движения поддаётся также температурному контролю. Следует отметить, что параметр  $v^*$ , пропорциональный  $U_+^2 U_-$ , обращается в нуль для оп-off-рэтчетов (когда  $U_+$  или  $U_$ стремятся к нулю). Так и должно быть, поскольку оп-offрэтчет не может функционировать с симметричным потенциальным профилем.

Приведём также другой, более общий, пример, который показывает, как динамические эффекты влияют на обращение движения, если мультипликативная потенциальная энергия V[x, f(t)] = V(x)[1 + f(t)] претерпевает дихотомные изменения:  $U_{+}(x) = V(x), U_{-}(x) = \alpha V(x),$ где  $\alpha \in (-1, 1)$  и V(x) — пилообразный потенциал с барьером  $V_0$  (рис. 11). При  $\alpha = 1$  нет флуктуаций потенциала, поэтому рэтчет-эффект отсутствует. Случай  $\alpha = 0$ соответствует on-off-рэтчету, для которого направленное движение существует вследствие пространственной асимметрии ( $\kappa \neq 0$ ). При  $\alpha = -1$ , когда потенциальная энергия флуктуирует по знаку, рэтчет-эффект может иметь место только благодаря временной асимметрии  $(\varepsilon \neq 0)$ . Точки остановки и обращение движения возможны в области отрицательных значений  $\alpha$ , если  $\kappa > 0$ и ε < 0, так как только тогда временная асимметрия конкурирует с данным типом пространственной асимметрии.

Дополнительные возможности управления нанотранспортом возникают в случае достаточно массивных наночастиц, для которых необходимо учитывать инерционные эффекты. При определённых условиях можно осуществить такую ситуацию, когда частица малой массы *m* движется в одну сторону за счёт рэтчет-эффекта,



Рис. 11. Средняя скорость (в единицах  $v_0 = V_0/\zeta L$ , где  $V_0$  — барьер пилообразного потенциала) как функция отношений амплитуд потенциалов  $\alpha$  (а) и параметра временной асимметрии  $\varepsilon$  (б) при различных значениях параметра пространственной асимметрии  $\kappa = 1 - 2l/L$  и других параметров (показаны на соответствующих кривых и в углах диаграмм). Частоты флуктуаций удовлетворяли соотношению ( $\gamma_+ + \gamma_-$ ) $\zeta L^2/V_0 = 1$ .

тогда как частица, нагруженная дополнительной массой M, будет двигаться в противоположную сторону. Такую модель движения, называемую молекулярным челноком (molecular shuttle model [124]), можно использовать для перемещения грузов между двумя заданными точками. В качестве иллюстрации этого механизма приведём выражение для средней скорости адиабатического высокотем-пературного рэтчета с аддитивно-мультипликативной потенциальной энергией  $U(x, t) = u(x) + \sigma(t)w(x)$  при учёте малой инерционной поправки [113]:

$$\langle v \rangle = -\frac{4L}{\pi\tau} \beta^3 \operatorname{Im} \left( u_1 w_1 w_2^* + 2u_2^* w_1^2 \right) \times \\ \times \left[ 1 + \frac{1}{3} \Lambda + \frac{12\pi^2 m}{\beta \zeta^2 L^2} \left( 1 + \frac{7}{9} \Lambda \right) \right],$$
(17)  
$$\Lambda = \frac{\operatorname{Im} \left( u_1 w_2 w_3^* + 4u_2 w_1 w_3^* + 9u_3^* w_1 w_2 \right)}{\operatorname{Im} \left( u_1 w_1 w_2^* + 2u_2^* w_1^2 \right)}.$$

В этом выражении  $u_q$  и  $w_q$  — фурье-компоненты вкладов u(x) и w(x), которые учтены с точностью до первых гармоник ( $q = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ ), а  $\sigma(t) = \pm 1$  описывает дихотомный процесс с большим периодом  $\tau$ . Малость инерционной поправки означает малость безразмерной величины  $mV/(\zeta^2 L^2)$ , а использование высокотемпературного приближения обусловливает малость величины  $\beta V$ , где V — характерное значение амплитуд потенциалов u(x) и w(x). Поэтому в области высоких температур вклад инерционной поправки  $12\pi^2 m/(\beta\zeta^2 L^2)$  может быть сравнимым с основным вкладом порядка ( $\beta V$ )<sup>3</sup>.



**Рис. 12.** (а) Средняя скорость инерционного on-off-рэтчета как функция обратной температуры, (б) потенциальный рельеф, определённый соотношением (18), который использовался при расчётах средней скорости.

Для широко используемых потенциалов двух гармоник ( $u_3 = w_3 = 0$ ) параметр  $\Lambda$  равен нулю, и инерционная поправка  $12\pi^2 m/(\beta\zeta^2 L^2)$  может только усиливать рэтчетэффект. Когда форма потенциального рельефа становится более сложной (включает больше экстремумов на пространственном периоде), тогда  $u_3 \neq 0$ ,  $w_3 \neq 0$  и  $\Lambda \neq 0$ , и становится возможным изменение знака скорости. Из выражения (17) следует, что такая возможность появляется, если значения параметра  $\Lambda$  лежат в интервале  $-3 < \Lambda < -9/7$ . При удовлетворении этого условия обращение направления движения возникает при температуре  $T = -(2\pi)^{-2}(\zeta^2 L^2/mk_B)(3 + \Lambda)/(9 + 7\Lambda)$ .

На рисунке 12а изображены зависимости средней скорости on-off-рэтчета от обратной температуры для потенциальной энергии вида

$$u(x) = w(x) = \frac{V}{2} \left[ \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) + \frac{1}{4}\sin\left(\frac{4\pi x}{L}\right) - \frac{1}{2}\sin\left(\frac{6\pi x}{L}\right) \right]$$
(18)

(соответствующий рельеф показан на рис. 12б). В отсутствие инерции ( $m \rightarrow 0$ ) скорость положительна и наночастица движется вправо. В таком режиме она может переместиться от точки А до точки В. Если её нагрузить в точке В массой  $m \neq 0$ , то при достаточно низких температурах (ниже той, при которой происходит остановка), скорость отрицательна и наночастица, двигаясь влево, вернётся в точку А. Там её можно разгрузить и повторить рейс. Таким образом, она может функционировать в режиме молекулярного челнока.

Квантовые эффекты открывают новые возможности в регулировании направления движения частицы, способной к подбарьерному туннелированию. В работе [103] была описана ситуация, в которой при достаточно высоких температурах рэтчет-эффект приводил к движению частицы в одном направлении (таком же, как и в классическом описании), тогда как при низких температурах, когда туннельное движение становилось единственно возможным, частица двигалась в противоположном направлении. Отметим, что указанной смене направления движения могут способствовать особенности температурной зависимости константы скорости туннельного переноса [99, 125, 126].

## 5. Заключение

В отличие от обычных способов управления нанотранспортом — приложением сил или путём создания градиента концентраций, — рэтчет-эффект зависит от множества факторов, связанных с температурой и вязкостью среды, параметрами асимметричного потенциального рельефа и его флуктуаций, а потому предоставляет широкие возможности для управления его характеристиками. Это его преимущество становится особенно очевидным при сравнении с традиционными методами направленной транспортировки материалов. Действительно, перемещение нанообъектов обычно осуществляется под воздействием магнитного или электрического поля. Для этого, например, в случае магнитного поля, лекарственный препарат наносится на ферромагнитную наночастицу или частицу, содержащую слой ферромагнетика. Тогда её можно перемещать за счёт движения постоянного магнита или же помещая пациента в капсулу с сильно неоднородным магнитным полем. Следует отметить, что процедуры приготовления магнитных нанообъектов и удаления магнитных компонент после доставки препаратов представляют определённую сложность.

При использовании электрического поля для транспорта лекарственного вещества его частицы должны быть либо заряжены, либо иметь значительный дипольный момент. В первом случае необходимо использовать определённую технологию для разделения зарядов, причём это разделение надо поддерживать в течение всей процедуры доставки. Кроме того, поскольку исходное поле сильно ослабляется в среде крови, имеющей большую диэлектрическую проницаемость, к организму пациента приходится прикладывать достаточно сильное, т.е. небезопасное, поле, иначе его действие по перемещению частиц окажется малоэффективным. Если необходимо перемещать дипольные частицы препаратов, то внешнее электрическое поле должно иметь существенную неоднородность, причём она должна быть заметной на размере диполя, т.е. на расстояниях меньше размера частицы. Поле с такой структурой создать достаточно трудно.

Совсем иная картина имеет место при переносе лекарственных препаратов с помощью рэтчетов. Рэтчет-эффект возникает вследствие выпрямления неравновесных флуктуаций различной природы, приводящих к временным зависимостям потенциальной энергии взаимодействия частицы с окружающей средой. Данный эффект может также возникать вследствие специально осуществляемых внешних процессов, в которых средние силы, действующие на частицу, равны нулю (см. разделы 2, 3). При функционировании рэтчетов потоки частиц возникают без действия макроскопических сил: все действующие силы являются локальными и действуют на расстояниях порядка одного периода потенциала. При этом направленное движение (рэтчет-эффект) сохраняется на протяжении всего времени действия флуктуаций и может перемещать частицу на расстояния, во много раз превышающие пространственный период потенциальной энергии или действующих полей. Следует отметить, что традиционные механизмы транспорта и разделения материалов, применяемые в медицине (электрофорез, хроматография и др.), опираются на макроскопические градиенты.

Если направленное движение нанообъектов обусловлено рэтчет-эффектом и описывается законами диффузионной динамики, то говорят о броуновских моторах, а в случае, когда рэтчет-эффект вызван воздействием излучения на наночастицы, — о броуновских фотомоторах. Излучение (в частности, лазерное) вызывает в частице электронные переходы и, соответственно, изменяет её характеристики, в том числе дипольный, квадрупольный и высшие моменты, поляризуемость, геометрические параметры и т.д. Например, в случае фотомоторов, рассмотренных в [47], движущая сила рэтчет-эффекта возникает только тогда, когда нанообъект приобретает дипольный момент, а это происходит при поглощении фотона. Важно то, что длительность, скважность, длину волны и интенсивность возбуждающего лазерного излучения можно регулировать, используя таким образом много управляющих степеней свободы. Большое значение имеет взаимодействие частицы с окружением, причём в данном случае масштаб неоднородностей полей, воздействующих на частицу, как раз соответствует размеру диполя. Другими словами, теория, развитая в работе [47], позволяет осуществить подбор параметров излучения для достижения максимальной (оптимальной) скорости фотомотора в заданном направлении. Кроме того, существует возможность управлять размерами нанообъекта с помощью света и вызывать его направленное движение за счёт энтропийного рэтчет-эффекта [74, 93].

Отметим, что средняя скорость переноса лекарственных препаратов в результате диэлектрофоретического воздействия на частицу радиусом 1 мкм электрического поля порядка 10 кВ м<sup>-1</sup> с размером неоднородности 1 мм может достигать значений 1 мкм с<sup>-1</sup> [13]. Та же частица за счёт рэтчет-эффекта, который обусловлен флуктуациями электрического поля порядка 1000 кВ м<sup>-1</sup>, создаваемого сеткой электродов с периодом 10 мкм, способна развивать скорость 0,1 мкм с<sup>-1</sup> при периодах флуктуаций порядка 10 с [75]. Таким образом, несмотря на то что рэтчет-эффект, вообще говоря, характеризуется малыми значениями скоростей направленного движения по сравнению с прямыми методами, эти значения могут стать существенно больше за счёт больших градиентов флуктуирующих электрических полей. С другой стороны, преимущества использования рэтчет-эффекта состоят в возможности управлять величиной и знаком скорости движения путём изменения температуры и вязкости среды, а также частоты и временной асимметрии флуктуаций (примеры см. на рис. 6, 8-10).

Детерминистические флуктуации потенциальной энергии наночастицы приводят к относительно узкому частотному распределению средней скорости, имеющему колоколообразную форму (см. рис. 5). При этом наибольший максимум достигается при дихотомной (ступенчатой) зависимости флуктуационной части потенциальной энергии от времени. Поскольку безразмерный частотный параметр  $\Gamma L^2/D$  кроме частоты флуктуаций  $\Gamma$  зависит ещё и от коэффициента диффузии  $D = k_B T/\zeta$ , который, в свою очередь, определяется температурой T, вязкостью среды  $\eta$  и размером частицы R ( $\zeta \sim 10R\eta$ ), то

этот тип флуктуаций представляет практический интерес в тех случаях, когда необходимо вызывать движение частиц только определённого размера или при определённой температуре среды. И наоборот, если целью является движение частиц разного размера и при разных температурах, целесообразно использовать стохастические флуктуации, при которых частотное распределение довольно широкое. За счёт протяжённого ВЧ-крыла этого распределения можно добиваться относительно высоких скоростей движения наночастиц больших размеров и при достаточно низких температурах.

Рэтчет-эффект может производить полезную работу против сил нагрузки — как реальных (силы тяжести или стационарного электрического поля, действующего на заряженную частицу), так и обобщённых (градиентов концентраций). Естественно, что наиболее перспективны броуновские моторы с наибольшими значениями сил нагрузки, при которых происходит обращение движения, или с максимальной энергетической эффективностью (см. рис. 6). Анализ различных моделей пульсирующих рэтчетов показал, что высокая эффективность их работы достигается при большой асимметрии потенциального профиля и адиабатических флуктуациях положений экстремумов [48, 51, 57, 106].

Учитывая различные факторы, влияющие на направление движения (раздел 4), наиболее просто достичь желаемого эффекта за счёт конкуренции пространственной и временной асимметрии. Действительно, создание двух конкурирующих потенциальных ям на периоде потенциального профиля (рис. 7а) — довольно трудоёмкая задача по сравнению с изменением скважности импульсов излучения, которая также влияет на направление движения фотомотора (см. рис. 10, 11). Дополнительная возможность контролировать направление движения возникает при изменении фазового сдвига пространственной гармоники флуктуационного вклада в потенциальную энергию частицы (см. рис. 9). Этот эффект можно реализовать экспериментально, используя интерференцию лазерных пучков, распространяющихся в противоположных направлениях и формирующих пространственно-периодический потенциал (как это происходит в рэтчетах на оптических решётках [127-129]). При этом, однако, следует принимать во внимание возможность возникновения симметрийных запретов на проявление рэтчет-эффекта [107, 130, 131].

Наиболее впечатляющим примером обращения направления движения является молекулярный челнок, знак скорости которого зависит от полной массы наночастицы (массы самой наночастицы и нагрузки, которую она может передвигать) [124]. Очевидно, такой челнок можно применять для многократного переноса лекарственного препарата из точки внедрения в организм до целевого участка, где этот препарат оказывает лечебное воздействие.

В данном обзоре мы описали механизмы осуществления направленного движения с использованием рэтчетэффекта, привели основные его параметры и характеристики, перечислили факторы, определяющие его направление. Подробное описание конкретных реализаций рэтчет-эффекта, требующее углубления в свойства реальных систем, осталось за рамками обзора, поскольку в его задачу входило освещение принципиальных сторон функционирования рэтчетов. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты 18-57-00003 и 18-29-02012-мк) и Минобрнауки России в рамках государственного задания 0082-2018-0003 (регистрационный номер АААА-А18-118012390045-2).

## Список литературы

- 1. Капица П Л УФН 78 181 (1962); Kapitza P L Sov. Phys. Usp. 5 777 (1963)
- 2. Шлиомис М И УФН 112 427 (1974); Shliomis M I Sov. Phys. Usp. 17 153 (1974)
- Гохштейн А Я УФН 170 779 (2000); Gokhshtein A Ya Phys. Usp. 43 725 (2000)
- Болотовский Б М, Серов А В УФН 173 667 (2003); Bolotovskii B M, Serov A V Phys. Usp. 46 645 (2003)
- Saxton M J, in *Fundamental Concepts in Biophysics* (Handbook of Modern Biophysics, Vol. 1, Ed. T Jue) (New York: Humana, 2009) p. 147
- Иваницкий Г Ри др. УФН 168 1221 (1998); Ivanitskii G R et al. Phys. Usp. 41 1115 (1998)
- 7. Caspi A, Granek R, Elbaum M Phys. Rev. E 66 011916 (2001)
- 8. Herman I P Physics of the Human Body (Berlin: Springer, 2016)
- Генералов М Б (Ред.-сост.) Машиностроение. Энциклопедия (Гл. ред. К В Фролов) Т. 4 Машины и аппараты химических и нефтехимических производств (М.: Машиностроение, 2004)
- Улащик В С Электрофорез лекарственных веществ (Минск: Беларуская Навука, 2010)
- 11. Каргин В А (Гл. ред.) Энциклопедия полимеров Т. 1 (М.: Советская энциклопедия, 1972)
- Burke P J "Nanodielectrophoresis: electronic nanotweezers", in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 6 (Ed. H S Nalwa) (Stevenson Ranch, CA: American Scientific, 2004) p. 623
- 13. Pethig R Dielectrophoresis. Theory, Methodology, and Biological Applications (Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, 2017)
- Pohl H A Dielectrophoresis: the Behavior of Neutral Matter in Nonuniform Electric Fields (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1978)
- 15. Pohl H A J. Appl. Phys. 22 869 (1951)
- 16. Pohl H A, Hawk I Science **152** 647 (1966)
- 17. Schwan H P Adv. Biol. Med. Phys. 5 147 (1957)
- 18. Schwan H P, Foster K R Proc. IEEE 68 104 (1980)
- Micro-Fluidics Cut Cancer Test from a Day to an Hour, IMEC Tech Forum, 7 October 2009, https://www.electronicsweekly. com/news/products/fpga-news/micro-fluidics-cut-cancer-testfrom-a-day-to-an-hour-imec-tech-forum-2009-10/
- 20. Pommer M S et al. Electrophoresis 29 1213 (2008)
- 21. Choi J-W, Pu A, Psaltis D Opt. Express 14 9780 (2006)
- 22. Mahabadi S, Labeed F H, Hughes M P *Electrophoresis* **36** 1493 (2015)
- 23. Labeed F H, Coley H M, Hughes M P Biochim. Biophys. Acta BBA Gen. Subjects 1760 922 (2006)
- 24. Zheng L et al. 2003 Third IEEE Conf. Nanotechnol. 2003 IEEE-NANO 2003 **2** 437 (2003)
- 25. Reimann P Phys. Rep. 361 57 (2002)
- 26. Hänggi P, Marchesoni F Rev. Mod. Phys. 81 387 (2009)
- 27. Schadschneider A, Chowdhury D, Nishinari K Stochastic Transport in Complex Systems: From Molecules to Vehicles (Amsterdam: Elsevier, 2010)
- 28. Goychuk I Beilstein J. Nanotechnol. 7 328 (2016)
- Cubero D, Renzoni F Brownian Ratchets: From Statistical Physics to Bio and Nano-Motors (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2016)
- 30. Browne W R, Feringa B L Nature Nanotechnol. 1 25 (2006)

- 31. Kay E R, Leigh D A, Zerbetto F *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 72 (2006)
- 32. Saha S, Stoddart J F Chem. Soc. Rev. 36 77 (2007)
- 33. Cheng C, Stoddart J F Chem. Phys. Chem. 17 1780 (2016)
- 34. Howard J Mechanics of Motor Proteins and the Cytoskeleton (Sunderland, MA: Sinauer Associates, 2001)
- Романовский Ю Л, Тихонов А Н УФН 180 931 (2010); Romanovsky Yu M, Tikhonov A N Phys. Usp. 53 893 (2010)
- 36. Bressloff P C, Newby J M Rev. Mod. Phys. 85 135 (2013)
- 37. Chowdhury D Phys. Rep. 529 1 (2013)
- Kolomeisky A B Motor Proteins and Molecular Motors (Boca Raton, FL: CRS Press. Taylor and Francis Group, 2015)
- 39. Hoffmann P M Rep. Prog. Phys. 79 032601 (2016)
- Белиничер В И, Стурман Б И УФН 130 415 (1980); Belinicher V I, Sturman B I Sov. Phys. Usp. 23 199 (1980)
- 41. Lau B et al. Phys. Rev. E 93 062128 (2016)
- 42. Li C-P, Chen H-B, Zheng Z-G Front. Phys. 12 120502 (2017)
- 43. Chauwin J-F, Ajdari A, Prost J Europhys. Lett. 27 421 (1994)
- Rozenbaum V М Письма в ЖЭТФ 88 391 (2008); JETP Lett. 88 342 (2008)
- 45. Wu S-H et al. Nano Lett. 16 5261 (2016)
- 46. Kedem O, Lau B, Weiss E A Nano Lett. 17 5848 (2017)
- 47. Rozenbaum V M et al. J. Chem. Phys. 145 064110 (2016)
- 48. Rozenbaum V M, Shapochkina I V *Phys. Rev. E* **84** 051101 (2011)
- 49. Markin V S, Tsong T Y Biophys. J. 59 1308 (1991)
- 50. Qian H, Elson E L *Biophys. Chem.* **101** 565 (2002)
- 51. Rozenbaum V M et al. J. Phys. Chem. B 108 15880 (2004)
- 52. Rozenbaum V M ЖЭΤΦ 137 740 (2010); JETP 110 653 (2010)
- 53. Astumian R D, Bier M Phys. Rev. Lett. 72 1766 (1994)
- 54. Prost J et al. *Phys. Rev. Lett.* **72** 2652 (1994)
- 55. Astumian R D J. Phys. Chem. 100 19075 (1996)
- 56. Parrondo J M R et al. Europhys. Lett. 43 248 (1998)
- 57. Parmeggiani A et al. Phys. Rev. E 60 2127 (1999)
- 58. Palffy-Muhoray P, Kosa T, Weinan E Appl. Phys. A 75 293 (2002)
- 59. Grimm A, Stark H Soft Matter 7 3219 (2011)
- 60. Rozenbaum V M et al. Phys. Rev. E 83 051120 (2011)
- 61. Rozenbaum V M et al. Phys. Rev. E 94 052140 (2016)
- 62. Goychuk I Chem. Phys. 375 450 (2010)
- 63. Goychuk I, Kharchenko V O Phys. Rev. E 85 051131 (2012)
- 64. Goychuk I, Kharchenko V O Math. Model. Nature Phenom. 8 144 (2013)
- 65. Lv W et al. Physica A 437 149 (2015)
- 66. Kharchenko V, Goychuk I New J. Phys. 14 043042 (2012)
- 67. Goychuk I, Kharchenko V O, Metzler R *PLoS ONE* **9** e91700 (2014)
- Goychuk I, Kharchenko V O, Metzler R Phys. Chem. Chem. Phys. 16 16524 (2014)
- 69. Goychuk I Adv. Chem. Phys. 150 187 (2012)
- 70. Goychuk I Phys. Biology 12 016013 (2015)
- 71. Kula J, Kostur M, Luczka J Chem. Phys. 235 27 (1998)
- "Нобелевскую премию по химии присудили за синтез молекулярных машин", Интерфакс, 5 октября 2016, http:// www.interfax.ru/world/531163
- Press release: The Nobel Prize in Chemistry 2016, http://www.nobelprize.org/nobel\_prizes/chemistry/laureates/2016/press.html
- Зицерман В Ю и др. Письма в ЖЭТФ 105 315 (2017); Zitserman V Yu et al. JETP Lett. 105 335 (2017)
- 75. Gorre-Talini L, Spatz J P, Silberzan P Chaos 8 650 (1998)
- Розенбаум В М, Шапочкина И В, Трахтенберг Л И УФН 189 529 (2019); Rozenbaum V M, Shapochkina I V, Trakhtenberg L I Phys. Usp. 62 496 (2019)
- 77. Risken H The Fokker-Planck Equation: Methods of Solution and Applications (Berlin: Springer-Verlag, 1989)

- 78. Bartussek R, Reimann P, Hänggi P Phys. Rev. Lett. 76 1166 (1996)
- 79. Chialvo D R, Millonas M M Phys. Lett. A 209 26 (1995)
- 80. Astumian R D, Hänggi P Phys. Today 55 (11) 33 (2002)
- Gorre-Talini L, Jeanjean S, Silberzan P Phys. Rev. E 56 2025 (1997)
- 82. Okada Y, Hirokawa N Science 283 1152 (1999)
- Розенбаум В М ЖЭТФ 137 740 (2010); Rozenbaum V M JETP 110 653 (2010)
- 84. Leibler S, Huse D A J. Cell Biol. 121 1357 (1993)
- 85. Gilbert S P et al. *Nature* **373** 671 (1995)
- 86. Hunt A J, Gittes F, Howard J Biophys. J. 67 766 (1994)
- 87. Svoboda K, Block S M Cell 77 773 (1994)
- 88. Rozenbaum V M, Chernova A A Surf. Sci. 603 3297 (2009)
- 89. Rozenbaum V M et al. Phys. Rev. E 84 021104 (2011)
- 90. Derényi I, Astumian R D Phys. Rev. E 58 7781 (1998)
- 91. Zwanzig R J. Phys. Chem. 96 3926 (1992)
- 92. Ai B, Liu L Phys. Rev. E 74 051114 (2006)
- 93. Makhnovskii Yu A et al. J. Chem. Phys. 146 154103 (2017)
- 94. Reguera D et al. Phys. Rev. Lett. 108 020604 (2012)
- 95. Shi D et al. *Macromolecules* **41** 8167 (2008)
- 96. Zhang H-J et al. Macromol. Rapid Commun. 33 1952 (2012)
- 97. Wambaugh J F et al. Phys. Rev. Lett. 83 5106 (1999)
- 98. Гольданский В И Докл. АН СССР **124** 1261 (1959); Gol'danskii V I Sov. Phys. Dokl. **4** 1172 (1959)
- Trakhtenberg L I, Klochikhin V L, Pshezhetsky S Ya Chem. Phys. 69 121 (1982)
- Гольданский В И, Трахтенберг Л И, Флеров В Н Туннельные явления в химической физике (М.: Наука, 1986); Пер. на англ. яз.: Gol'danskii V I, Trakhtenberg L I, Fleurov V N Tunneling Phenomena in Chemical Physics (New York: Gordon and Breach Sci. Publ., 1989)
- 101. Hänggi P, Talkner P, Borkovec M Rev. Mod. Phys. 62 251 (1990)
- 102. Dogonadze R R, Kuznetsov A M, Levich V G Electrochim. Acta 13 1025 (1968)
- 103. Reimann P, Grifoni M, Hänggi P Phys. Rev. Lett. 79 10 (1997)
- 104. Linke H et al. Science 286 2314 (1999)
- 105. Lau B et al. Mater. Horiz. 4 310 (2017)
- 106. Rozenbaum V M et al. Phys. Rev. E 85 041116 (2012)
- 107. Розенбаум В М и др. Письма в ЖЭТФ 107 525 (2018); JETP Lett. 107 506 (2018)
- 108. Rozenbaum V M et al. Phys. Rev. E 99 012103 (2019)
- Розенбаум В М Письма в ЖЭТФ 79 475 (2004); JETP Lett. 79 388 (2004)
- 110. Doering C R, Dontcheva L A, Klosek M M Chaos 8 643 (1998)
- 111. Parrondo J M R Phys. Rev. E 57 7297 (1998)
- 112. Dekhtyar M L, Ishchenko A A, Rozenbaum V M *J. Phys. Chem. B* 110 20111 (2006)
- 113. Rozenbaum V M et al. Phys. Rev. E 89 052131 (2014)
- 114. Розенбаум В М и др. Письма в ЖЭТФ 105 521 (2017); Rozenbaum V M et al. JETP Lett. 105 542 (2017)
- 115. Mielke A Ann. Physik 4 721 (1995)
- 116. Kedem O, Caplan S R Trans. Faraday Soc. 61 1897 (1965)
- 117. Rozenbaum V M et al. Phys. Rev. E 71 041102 (2005)
- 118. Швед Н Ю, Шапочкина И В, Розенбаум В М Вестник Белорусск. гос. ун-та. Сер. 1 (2) 27 (2014)
- 119. Huxley A F Prog. Biophys. Biophys. Chem. 7 255 (1957)
- 120. Wang H, Oster G Appl. Phys. A 75 315 (2002)
- 121. Розенбаум В М ФНТ **40** 604 (2014); Rozenbaum V M *Low Temp. Phys.* **40** 469 (2014)
- 122. Savel'ev S et al. Phys. Rev. E 70 066109 (2004)
- 123. Porto M, Urbakh M, Klafter J Phys. Rev. Lett. 84 6058 (2000)
- 124. Marchesoni F Phys. Lett. A 237 126 (1998)
- 125. Prass B et al. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 102 498 (1998)
- 126. Ivanov G K, Kozhushner M A, Trakhtenberg L I J. Chem. Phys.
   113 1992 (2000)

- 127. Gommers R, Bergamini S, Renzoni F Phys. Rev. Lett. 95 073003 (2005)
- 128. Faucheux L P et al. Phys. Rev. Lett. 74 1504 (1995)
- 129. Robilliard S, Lucas D, Grynberg G Appl. Phys. A 75 213 (2002)
- 130. Rozenbaum V M et al. Phys. Rev. E 100 022115 (2019)
- 131. Дехтярь М Л, Розенбаум В М, Трахтенберг Л И Теоретическая и экспериментальная химия 55 210 (2019); Dekhtyar M L, Rozenbaum V M, Trakhtenberg L I Theor. Exp. Chem. 55 232 (2019)

#### Nanotransport controlled by means of the ratchet effect

Yu.V. Gulyaev<sup>(1,2,a)</sup>, A.S. Bugaev<sup>(1,2,b)</sup>, V.M. Rozenbaum<sup>(3,c)</sup>, L.I. Trakhtenberg<sup>(2,4,5,d)</sup>

- <sup>(1)</sup> Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics, Russian Academy of Sciences,
- ul. Mokhovaya 11, kor. 7, 125009 Moscow, Russian Federation <sup>(2)</sup> Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University),
- Institutskii per. 9, 141701 Dolgoprudnyi, Moscow region, Russian Federation <sup>(3)</sup> Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
- ul. Generala Naumova 17, 03164 Kiev, Ukraine
- <sup>(4)</sup> Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
- ul. Kosygina 4, 119991 Moscow, Russian Federation
- <sup>(5)</sup> Lomonsov Moscow State University, Leninskie gory, 119991 Moscow, Russian Federation

E-mail: <sup>(a)</sup> gulyaev@cplire.ru, <sup>(b)</sup> bugaev@cplire.ru, <sup>(c)</sup> vik-roz@mail.ru, <sup>(d)</sup> litrakh@gmail.com

The directional motion of micro- and nanoparticles can be induced not only directly due to the effect of forces with a nonzero average value, which set the direction of the motion, but also, in the absence of such forces in systems with broken mirror symmetry, under the effect of nonequilibrium fluctuations of various natures (the motor or ratchet effect). Unlike other reviews on nanoparticle transport, we focus on the principles of nanotransport control by means of the ratchet effect, which has numerous practical applications and, in particular, is a promising mechanism for targeted delivery of drugs in living organisms. We explain in detail various techniques to arrange directional motion in asymmetric media by means of rectification of the nonequilibrium fluctuations that supply energy to the system and feature a zero average value of applied forces, whether actual or generalized. We consider in depth the properties and characteristics of ratchet systems, their dependences on temperature, load forces, and features of the periodic potential profile in which nanoparticles move, such as the frequency of fluctuations of this profile and its spatial and time asymmetry. A systematic description of factors that determine the direction of motion of ratchet systems is presented.

Keywords: nanotransport control, driven diffusive systems, ratchet effect, Brownian motors

PACS numbers: 05.40.-a, 05.60.Cd

Bibliography — 131 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk 190 (4) 337-354 (2020)

DOI: https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.05.038570

Received 17 January 2019, revised 2 May 2019

Physics – Uspekhi 63 (4) (2020)

DOI: https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.05.038570