

УДК 533.723:544.034:577.353(086.48)

# ВЛИЯНИЕ ИНЕРЦИИ НА ПАССИВНЫЙ И АКТИВНЫЙ ТРАНСПОРТ НАНОЧАСТИЦ ВДОЛЬ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ

Корочкова Т.Е.<sup>1\*</sup>, Шапочкина И.В.<sup>2</sup>, Розенбаум В.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

<sup>2</sup> *Белорусский государственный университет  
просп. Независимости, 4, Минск, 220050, Беларусь*

*Рассматривается дрейф броуновской частицы в периодическом потенциале подложки под действием продольной поверхности стационарной силы (пассивный транспорт) и переменной силы с нулевым средним значением (активный транспорт) при учете инерционных эффектов. Расчеты средней скорости и эффективного коэффициента диффузии показывают, что инерционные эффекты всегда уменьшают абсолютную среднюю скорость пассивного транспорта наночастиц (т.е. играют деструктивную роль), тогда как при активном транспорте могут увеличивать среднюю скорость и играть конструктивную роль в области высоких температур, когда тепловая энергия частицы превышает величину энергетического барьера приповерхностного потенциала.*

## ВВЕДЕНИЕ

Известно, что диффузия является одним из основных процессов, ответственных за установление равновесного распределения концентрации мигрирующих частиц (атомов, молекул или их комплексов) в объеме вещества [1]. В неравновесных условиях направленное движение частиц может быть инициировано различными механизмами. Так, существование в системе искусственно поддерживаемого градиента концентраций или наличие стационарных внешних сил различной природы приводит к стационарному дрейфу частиц соответственно против градиента концентраций или вдоль приложенных сил. Именно такой дрейф рассматривается как основной механизм движения частиц сквозь биологические мембраны и называется пассивным транспортом [2]. В отсутствие стационарных сил и градиентов концентраций, но при наличии асимметричных периодических потенциалов, направленное движение может возникать за счет действия переменных внешних сил с нулевым средним значением [3,4]. Проводя аналогию с терминологией, используемой при описании процессов в биологических мембранах, такое движение называют активным транспортом [2].

В отличие от диффузии частиц в объемной фазе, диффузия вдоль поверхности твердого тела совершается в электростатическом поле атомов поверхности, потенциал которого для кристаллических подложек является периодической функцией координат [5,6]. Наличие потенциала затрудняет диффузионное движение в связи с необходимостью частице преодолевать потенциальные барьеры  $\Delta U$ , которые определяются разностью максимальных и минимальных значений этого потенциала. Поэтому коэффициент диффузии  $D_S$  вблизи поверхности по порядку величины оказывается в  $\exp(-\Delta U/k_B T)$  раз меньше коэффициента диффузии  $D$  в объемной фазе вдали от поверхности ( $k_B T$  – тепловая энергия,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура). Для количественного определения поверхностного коэффициента диффузии  $D_S$  обычно используют соотношение Эйнштейна, согласно которому  $D$  и  $D_S$  связаны с соответствующими подвижностями  $\mu$  и  $\mu_S$ :  $D = k_B T \mu$  и  $D_S = k_B T \mu_S$ . Подвижности  $\mu$  и  $\mu_S$  равны обратным коэффициентам трения  $\zeta$  и  $\zeta_S$ . Для сферической частицы радиуса  $R$ , движущейся в вязкой жидкости, характеризующейся динамической вязкостью  $\eta$ , коэффициент трения  $\zeta$  определяется формулой Стокса:  $\zeta = 6\pi R \eta$ . Для расчета подвижности

\*контактный автор [tais crust@mail.ru](mailto:tais crust@mail.ru)  
ХФТП 2013. Т. 4. № 4

$\mu_S = \zeta^{-1}$  рассматривается задача о движении частицы в периодическом потенциале  $V(x)$  под действием стационарной силы  $F$ , решение

$$v_S(F) = DL \frac{1 - e^{-\beta FL}}{\int_0^L dx e^{-\beta U(x)} \int_0^L dx e^{\beta U(x)} - (1 - e^{-\beta FL}) \int_0^L dx e^{-\beta U(x)} \int_0^x dy e^{\beta U(y)}}, \quad (1)$$

где  $\beta = (k_B T)^{-1}$ ,  $U(x) = V(x) - Fx$ ,  $V(x+L) = V(x)$  – периодическая составляющая потенциальной энергии, обусловленной взаимодействием с поверхностью ( $L$  – период). Искомое соотношение для подвижности  $\mu_S = \zeta^{-1}$  получается из этого выражения путем разложения скорости по малой силе  $F$  и использования равенства  $v_S(F) = \mu_S F$  [8]:

$$\mu_S = \zeta^{-1} L^2 \left( \int_0^L e^{-\beta V(x)} dx \int_0^L e^{\beta V(x)} dx \right)^{-1}. \quad (2)$$

Выражение (1) позволяет также исследовать активный транспорт в рамках адиабатического приближения, в котором изменение внешней силы со временем,  $F(t)$ , считается настолько медленным, что средняя скорость  $\langle v(t) \rangle$  следует за  $F(t)$  без учета

которой в приближении сильного трения хорошо известно [7, 8]: средняя скорость определяется выражением

запаздывания, т.е. удовлетворяет соотношению (1). При этом предполагается, что  $\langle F(t) \rangle = 0$ . Простейшей реализацией такого процесса является симметричный дихотомный процесс, при котором функция  $F(t)$  на периоде  $\tau$  ее изменения принимает два значения,  $F$  и  $-F$ , с одинаковыми длительностями  $\tau/2$ . Если период  $\tau$  много больше характерного времени диффузии  $\tau_D = L^2/D$ , то реализуется адиабатический режим движения [9] и средняя скорость равна среднему арифметическому:

$$\langle v_S \rangle = \frac{1}{2} [v_S(F) + v_S(-F)], \quad (3)$$

в котором функции  $v_S(F)$  определяются формулой (1).

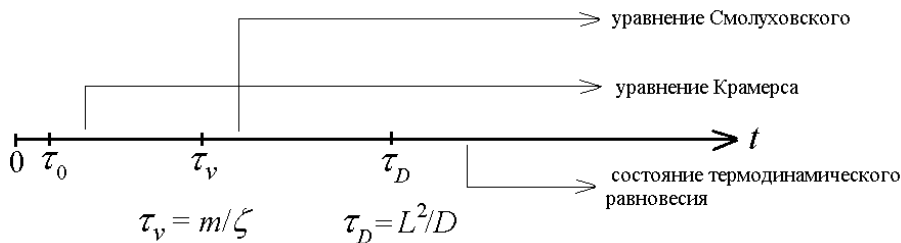


Рис. 1. Иерархия времен релаксации и диапазоны длительностей процессов, при которых справедливы уравнения Крамерса и Смолуховского

Выражения (1) и (2) следуют из стационарного решения уравнения Смолуховского, справедливого в приближении, в котором силами инерции  $m\ddot{x}$  ( $m$  и  $\ddot{x}$  – масса и ускорение частицы) пренебрегают по сравнению с силами трения  $\zeta dU(x)/dx$ . Такое предположение оправдано, если характерное время диффузии  $\tau_D$  превышает время релаксации скорости  $\tau_v = m/\zeta$  к равновесному распределению Максвелла (при этом  $\tau_v \gg \tau_0$ , где  $\tau_0$  – время соударений молекул среды с наночастицей) [1, 8]. Тогда вместо общего

уравнения Крамерса оправдано использование уравнения Смолуховского (рис. 1), позволяющего описывать движение наночастиц в жидкой среде. Для потенциальной энергии, являющейся периодической функцией координаты с барьерами  $\Delta U$ , превышающими  $k_B T$ , возникает другое характерное время  $\tau_{pot} = \zeta l^2 / \Delta U$ , которое соответствует времени скатывания частицы на участке потенциального профиля ширины  $l$  ( $l \leq L$ ) и которое меньше  $\tau_D$ . В этом случае условие безинерционности движения записывается в

виде неравенств  $\tau_v \ll \tau_{pot} < \tau_D$ . Для описания движения достаточно массивных частиц или наночастиц в газовой фазе вблизи поверхности твердого тела необходимо учитывать инерционные эффекты, которые и рассматриваются в данной статье.

Точный учет инерционных эффектов требует решения уравнения Крамерса, что возможно только численными методами при задании конкретного приповерхностного потенциала. Такой подход затрудняет выяснение общих закономерностей влияния инерции на характеристики пассивного и активного транспорта. Поэтому в следующем разделе использовано кинетическое приближение (оправданное при  $\Delta U \gg k_B T$ ), в рамках которого получено выражение для коэффициента поверхностной диффузии  $D_s$ , справедливое для произвольных значений массы частицы. Поскольку кинетическое приближение непригодно для описания влияния инерции на характеристики активного транспорта при  $\Delta U \leq k_B T$ , представленные в третьем разделе результаты получены в приближении малости инерционных поправок, пропорциональных отношению  $\tau_v / \tau_D$  при  $\Delta U < k_B T$  или  $\tau_v / \tau_{pot}$  при  $\Delta U > k_B T$ . Оказалось, что для пассивного транспорта наночастиц инерционные эффекты всегда играют деструктивную роль, тогда как для активного транспорта могут при определенных условиях играть и конструктивную роль, то есть увеличивать среднюю скорость частиц. Полученные закономерности суммированы в заключительном разделе.

### КИНЕТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

В теории диффузионных процессов кинетический подход является удобным инструментом исследования транспорта наночастиц в случаях, когда потенциальный рельеф ярко выражен, то есть энергетические барьеры  $\Delta U$  между потенциальными ямами заметно превышают тепловые энергии  $k_B T$ . В этих условиях движение носит прыжковый характер, обусловленный термоактивационным преодолением барьеров, причем особенности движения в потенциальных ямах становятся малозначительными. Основной величиной в кинетическом подходе является константа

скорости преодоления потенциального барьера, для которой известно точное аналитическое выражение [10, 11]

$$\gamma = \frac{\sqrt{U''(x_{\min})|U''(x_{\max})|}}{2\pi\zeta} \varphi(\varepsilon) \exp(-\beta\Delta U). \quad (4)$$

Величина  $\gamma$  зависит от массы посредством функции  $\varphi(\varepsilon)$  безразмерного параметра  $\varepsilon$

$$\varphi(\varepsilon) = 2\varepsilon^{-2} \left( \sqrt{1+\varepsilon^2} - 1 \right), \quad \varepsilon = 2\sqrt{m|U''(x_{\max})|/\zeta^2}. \quad (5)$$

Представленные выражения получены из решения стационарного уравнения Крамерса для параболического потенциала. Этот результат является тем редким случаем, когда решение уравнения Крамерса является точным и может быть представлено в аналитическом виде. Параболичность потенциала имеет место вблизи экстремумов потенциального рельефа, которые вносят основной вклад в результат при условии  $\Delta U \gg k_B T$ . Ценность данного решения состоит в его справедливости при произвольных значениях массы частицы.

Выражениями (4) и (5) можно воспользоваться для вычисления стационарного потока частиц в периодическом потенциальном рельефе  $V(x)$  под действием стационарной силы  $F$  (так что полная потенциальная энергия, изображенная на рис. 2, равна  $U(x) = V(x) - Fx$ ). Искомый поток определяется формулой  $J_s = \gamma_{AB}\rho_A - \gamma_{BA}\rho_B$ , в которой  $\rho_A$  и  $\rho_B$  – вероятности заполнения потенциальных ям  $A$  и  $B$ , а  $\gamma_{AB}$  и  $\gamma_{BA}$  – константы скоростей прямых и обратных переходов между ними.

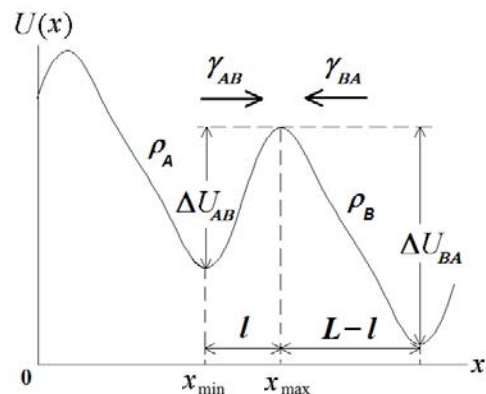


Рис. 2. Потенциал  $U(x) = V(x) - Fx$  для вычисления стационарного потока частиц в периодическом потенциальном рельефе  $V(x)$  под действием стационарной силы  $F$  в рамках кинетического подхода

Считая концентрацию частиц такой, что на каждую потенциальную яму приходится по одной частице ( $\rho_A = \rho_B = 1$ ), и учитывая, что потенциальные барьеры при движении слева направо и справа налево соответственно равны

$$v_s(F) = \frac{L}{2\pi\zeta} \sqrt{U''(x_{\min})|U''(x_{\max})} \varphi(\varepsilon) \exp(-\beta\Delta V) [e^{\beta Fl} - e^{-\beta F(L-l)}]. \quad (6)$$

Поскольку выражение в квадратных скобках при малых  $F$  приближенно равно  $\beta LF + \beta^2 L(l - L/2)F^2$ , а  $U''(x) = V''(x)$  и не зависит от  $F$ , то, согласно формулам  $v_s(F) = \mu_s F$  и (3), подвижность пассивного транспорта и средняя скорость активного транспорта запишутся в виде:

$$\mu_s = \frac{\beta L^2}{2\pi\zeta} \sqrt{V''(x_{\min})|V''(x_{\max})} \varphi(\varepsilon) \exp(-\beta\Delta V), \quad (7)$$

$$\langle v_s \rangle \approx \frac{\beta^2 L^3 (l - L/2)}{2\pi\zeta} F^2. \quad (8)$$

$$\cdot \sqrt{V''(x_{\min})|V''(x_{\max})} \varphi(\varepsilon) \exp(-\beta\Delta V)$$

Из выражений (7) и (8) следует, что характеристики пассивного и активного транспорта подобным образом зависят от массы частицы, а именно, – определяются функцией  $\varphi(\varepsilon)$ . Согласно (5), эта функция является монотонно убывающей и характеризуется следующим асимптотическим поведением:

$$\varphi(\varepsilon) \approx \begin{cases} 1 - \varepsilon^2/4, & \varepsilon \ll 1, \\ 2/\varepsilon, & \varepsilon \gg 1. \end{cases} \quad (9)$$

Поэтому  $\mu_s$  и  $\langle v_s \rangle$  монотонно убывают с ростом массы частицы, то есть можно сказать, что в рамках кинетического подхода инерционные эффекты всегда играют деструктивную роль. Если подставить  $\varphi(\varepsilon) \approx 2/\varepsilon$  в выражение (4) и воспользоваться определением  $\varepsilon$  в (5), то при  $\varepsilon \gg 1$  константу скорости преодоления барьера можно представить в виде закона Аррениуса

$$\gamma \approx \nu \exp(-\beta\Delta V),$$

где  $\nu = (2\pi)^{-1} \sqrt{V''(x_{\min})}/m$  – частота наскоков частицы на барьер, убывающая с ростом

$\Delta U_{AB} = \Delta V - Fl/2$  и  $\Delta U_{BA} = \Delta V + F(L-l)/2$  ( $L$  – период потенциала,  $l$  – расстояние между максимумом потенциала и минимумом слева от него), для средней скорости  $v_s = J_s L$  получаем:

массы. По такому же закону ( $m^{-1/2}$ ) убывают с ростом массы и характеристики (7), (8) для массивных частиц. Этим и объясняется деструктивная роль инерционных эффектов в рамках кинетического подхода.

Заметим, что из формулы (8) следует, что активный транспорт возможен только при асимметрии потенциала подложки, когда  $l \neq L/2$  (рис. 2). Так и должно быть, поскольку при нулевом среднем значении приложенной силы выделенное направление, вдоль которого совершается направленное движение, может существовать только благодаря асимметрии потенциала. В следующем разделе будет показано, что при значениях барьера  $\Delta V$ , малых по сравнению с тепловой энергией  $k_B T$ , когда кинетическое приближение уже неприменимо, инерционные эффекты могут играть и конструктивную роль.

#### ИНЕРЦИОННЫЕ ПОПРАВКИ

Как отмечалось выше, малость инерционных поправок соответствует условиям  $\tau_v / \tau_D = m k_B T / \zeta^2 L^2 \ll 1$  при  $\Delta U < k_B T$  или  $\tau_v / \tau_{pot} = m \Delta U / \zeta^2 l^2 \ll 1$  при  $\Delta U > k_B T$ . Количественное описание инерционных эффектов в рассматриваемом приближении проводится с помощью следующего выражения для оператора плотности потока вероятности [8, 12]:

$$\hat{J}(x) = [1 + (m/\zeta^2)U''(x)][-D\partial_x + U'(x)/\zeta], \quad (10)$$

где  $U'(x)$  и  $U''(x)$  – первая и вторая производные потенциальной энергии по координате, а инерционная поправка  $(m/\zeta^2)U''(x)$  считается малой. При  $m=0$  приведенное выражение совпадает с оператором плотности потока в уравнении Смолуховского.

Выражение (1) для скорости пассивного транспорта под действием стационарной силы  $F$  в периодическом потенциальном

$$v_s(F) = DLQ^{-1}(F)(1 - e^{-\beta FL}),$$

$$Q(F) = \int_0^L dx e^{-\beta U(x)} \int_0^L dx e^{\beta U(x)} / [1 + (m/\zeta^2)V''(x)] - (1 - e^{-\beta FL}) \int_0^L dx e^{-\beta U(x)} \int_0^x dy e^{\beta U(y)} / [1 + (m/\zeta^2)V''(y)]. \quad (11)$$

Разлагая это выражение по малым  $F$ , получаем в линейном приближении:

$$v_s(F) = \mu_s F, \quad \mu_s = \mu_s^{(0)} \left\{ 1 - \frac{\beta m}{\zeta^2} \int_0^L dx [V'(x)]^2 q(x) \right\}, \quad (12)$$

где

$$\mu_s^{(0)} = \zeta^{-1} \frac{L^2}{\int_0^L dx e^{-\beta V(x)} \int_0^L dx e^{\beta V(x)}} \quad (13)$$

соответствует известному выражению для подвижности частицы без учета инерции [8]. Инерционная поправка в фигурных скобках в выражении (12) предполагается малой и всегда отрицательна, так что учет массы частицы уменьшает подвижность. Во втором разделе аналогичный вывод формулировался при условии  $\Delta U \gg k_B T$ . В данном разделе барьер  $\Delta U$  может принимать произвольные значения (как меньшие тепловой энергии  $k_B T$ , так и большие). Поэтому вывод о том, что в пассивном транспорте частиц инерционные эффекты всегда играют только деструктивную роль, имеет общий характер.

Формула (12) описывает и приповерхностный коэффициент диффузии, поскольку, в силу соотношения Эйнштейна,  $D_s = k_B T \mu_s$ . Для потенциала  $V(x) = V \cos(2\pi x/L)$  интегралы, входящие в формулы (12) и (13), легко вычисляются, так что для приповерхностного коэффициента диффузии получается следующее выражение:

$$D_s = \frac{D}{I_0^2(\beta V)} \left[ 1 - (2\pi)^2 \frac{mV}{\zeta^2 L^2} \frac{I_1(\beta V)}{I_0(\beta V)} \right], \quad (14)$$

где

$$I_n(z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \cos(n\varphi) \exp(z \cos \varphi) \quad (15)$$

– функция Бесселя первого рода от мнимого аргумента порядка  $n$ . При больших  $z$  имеем

профиле  $V(x)$  при учете инерционной поправки модифицируется к виду:

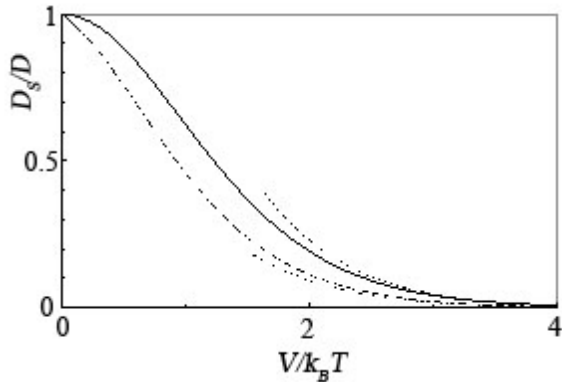
приближенные равенства:  
 $I_0(z) \approx I_1(z) \approx e^z / \sqrt{2\pi z}$ , так что при  $V/k_B T \gg 1$

$$D_s = 2\pi \frac{V}{\zeta} \left[ 1 - (2\pi)^2 \frac{mV}{\zeta^2 L^2} \right] \exp\left(-\frac{2V}{k_B T}\right). \quad (16)$$

Удвоенная амплитуда периодического потенциального профиля,  $2V$ , как раз и представляет собой потенциальный барьер  $\Delta V$  или энергию активации диффузионного процесса. Поэтому выражение (16) соответствует закону Аррениуса, согласно которому скорость процесса пропорциональна экспоненциальной функции с показателем, равным отношению энергии активации к тепловой энергии, взятому с противоположным знаком. Предэкспоненциальный фактор в (16) определяется параметрами модели и не зависит от температуры. Легко показать, что формула (16) в точности соответствует формуле (7) с  $\varphi(\varepsilon) \approx 2/\varepsilon$ , если учесть, что для потенциала  $V(x) = V \cos(2\pi x/L)$  справедливы равенства:  $V''(x_{\min}) = |V''(x_{\max})| = (2\pi/L)^2 V$  и  $\varepsilon = 4\pi \sqrt{mV/\zeta^2 L^2}$ .

Как видно из рис. 3, при  $V/k_B T \rightarrow 0$  поверхностный коэффициент диффузии стремится к его значению в объемной фазе. По мере увеличения отношения  $V/k_B T$  поверхностный коэффициент диффузии монотонно уменьшается, причем учет

инерционных эффектов приводит к дополнительному его уменьшению. В области малых значений  $V/k_B T$  имеет место линейный закон уменьшения  $D_s/D$  с ростом  $V/k_B T$ , обусловленный наличием инерционной поправки. При  $V/k_B T \gg 1$  справедлив закон Аррениуса (пунктирные линии).



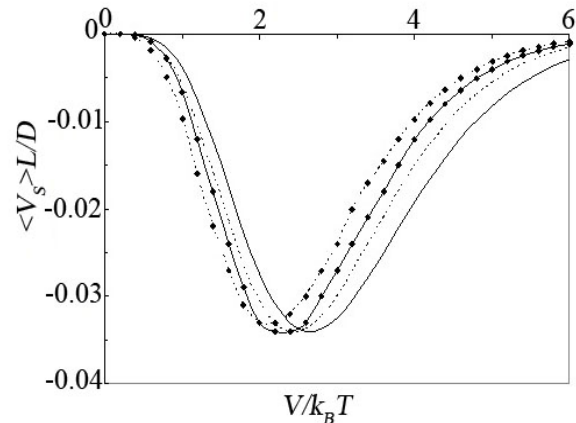
**Рис. 3.** Зависимости отношения коэффициента поверхностной диффузии к коэффициенту диффузии в вязкой среде от отношения амплитуды потенциальной энергии частицы вблизи поверхности к тепловой энергии в отсутствие инерции ( $mV/\zeta^2 L^2 = 0$ , сплошная линия) и с учетом инерционной поправки ( $mV/\zeta^2 L^2 = 0.015$ , штрихпунктирная линия), рассчитанные по формуле (14). Пунктирные линии соответствуют закону Аррениуса (16)

Перейдем к анализу активного транспорта, возникающего вследствие адиабатических флуктуаций однородной силы с нулевым средним значением, средняя скорость которого вычисляется по формуле (3) с использованием соотношения (11). В теории броуновских моторов в качестве простейшего периодического асимметричного потенциала используют функцию, представляющую собой сумму двух синусоид [3, 4]:

$$V(x) = V[\sin(2\pi x/L) + (1/4)\sin(4\pi x/L)]. \quad (17)$$

Численный расчет для этого потенциала показывает, что движение направлено отрицательно относительно положительного направления оси абсцисс, зависимость  $\langle v_s \rangle$  от  $V/k_B T$  немонотонна с экстремумом вблизи  $V/k_B T \approx 2$ , а инерционная поправка увеличивает абсолютное значение средней скорости в области малых отношений  $V/k_B T$  и уменьшает в области больших (см. линии с

маркерами на рис. 4). Отметим, что вывод о деструктивной роли инерционных эффектов в активном транспорте при  $V/k_B T \gg 1$  согласуется с результатом кинетического подхода, представленном в предыдущем разделе.



**Рис. 4.** Зависимость средней скорости активного транспорта (в единицах  $D/L$ ) при адиабатических симметричных флуктуациях однородной силы (с нулевым средним значением) от отношения амплитуды изменения потенциальной энергии  $V$  к тепловой энергии  $k_B T$  при  $FL/V = 1$ . Линии с маркерами соответствуют потенциалу с суммой двух синусоид (17), линии без маркеров – пилообразному потенциалу (18) с параметрами  $V_0 = 2.202V$ ,  $l = 0.38L$ , при которых наилучшим образом описывается потенциал (17) (рис. 5). Сплошные и пунктирные линии отображают зависимости, рассчитанные без учета инерции ( $mV/\zeta^2 L^2 = 0$ ) и с учетом инерционной поправки ( $mV/\zeta^2 L^2 = 0.005$ ), соответственно

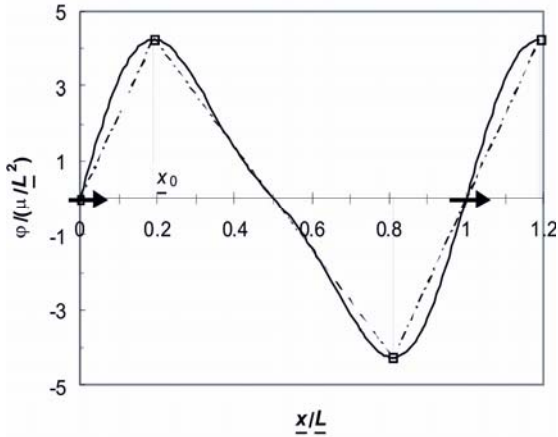
В работе [13] в качестве аппроксимации потенциала (17) использовался пилообразный потенциал вида

$$V(x) = \begin{cases} V_0 x/l, & 0 < x < l, \\ V_0(L-x)/(L-l), & l < x < L \end{cases} \quad (18)$$

При  $V_0 = 2.202V$  и  $l = 0.38L$  они качественно подобны (рис. 5).

Преимущество пилообразного потенциала состоит в том, что его кусочно-линейная форма допускает аналитическое вычисление интегралов, входящих в выражение (11). В отсутствие инерции выражение для средней скорости

частицы  $v_0(F)$  в потенциале (18) хорошо известно [14, 15]:



**Рис. 5.** Аппроксимация потенциала (17) (сплошная линия) пилообразным потенциалом (18) (штриховая линия), который описывает электростатическое поле дипольной цепочки (стрелки на оси абсцисс) поверхностных центров [13]

$$(L/\zeta)v_0^{-1}(F) = -\frac{l}{f_+} - \frac{L-l}{f_-} + \beta^{-1} \left[ \frac{e^{\beta f_-(L-l)}}{f_-^2} - \frac{e^{-\beta f_+ l}}{f_+^2} + \left( e^{-\beta f_+ l} - e^{\beta f_-(L-l)} \right)^{-1} \left( \frac{e^{\beta f_-(L-l)}}{f_-} - \frac{e^{-\beta f_+ l}}{f_+} \right)^2 \right], \quad (19)$$

где

$$f_+ = V_0/l - F, \quad f_- = -V_0/(L-l) - F. \quad (20)$$

Данный результат широко используется в ряде задач, в частности, для анализа эффективности преобразования энергии броуновскими моторами с флуктуирующей силой [16]. В линейном приближении по малой инерционной поправке  $mV_0/\zeta^2 l(L-l) \ll 1$ , вычисление интегралов в (11) дает:

$$v_s(F) = v_0(F) \left[ 1 - \frac{v_0(F)}{1 - e^{-\beta FL}} \frac{mV_0}{\zeta l(L-l)} \frac{f_+ - f_-}{f_+ f_-} (e^{\beta f_+ l} - 1)(e^{\beta f_-(L-l)} - 1) \right]. \quad (21)$$

Зависимости  $\langle v_s \rangle$  от  $V/k_B T$  при  $FL/V = 1$ ,  $V_0 = 2.202V$  и  $l = 0.38L$ , построенные по формулам (3) и (19)–(21) как без учета инерции ( $mV/\zeta^2 L^2 = 0$ ), так и при ее учете ( $mV/\zeta^2 L^2 = 0.005$ ), представлены линиями без маркеров на рис. 4. Сопоставление этих зависимостей с полученными для потенциала (17) показывает, что аппроксимация пилообразным потенциалом воспроизводит основную закономерность – конструктивную роль инерционных эффектов в области высоких температур. Для обоих потенциалов инерционная поправка изменяет знак вблизи экстремумов при  $V/k_B T \approx 2$ . Существенное отличие для рассмотренных потенциалов возникает только в низкотемпературной области, поскольку при низких температурах частица долго пребывает вблизи минимумов потенциала, имеющих принципиально различные конфигурации для потенциалов в виде суммы двух синусоид (квадратичное поведение) и пилообразного (скачок первой производной).

## ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В данной работе исследовано влияние инерционных эффектов на скорость движения наночастицы вдоль поверхности твердого тела, возникающего в результате действия стационарной силы (пассивный транспорт) или флуктуирующей силы с нулевым средним значением (активный транспорт). Влияние поверхности твердого тела моделируется периодическим потенциалом. При рассмотрении диффузионных процессов инерционные эффекты, как правило, не учитываются, то есть характеристики движения не зависят от массы частицы. Такое рассмотрение оправдано для наночастиц относительно малой массы в жидкой фазе. При этом линейные размеры частицы определяют величину коэффициента трения, от которой зависят характеристики движения. Для массивных частиц или наночастиц, движущихся вдоль поверхности в газообразной фазе, инерционные эффекты существенны, а потому важно понимать, как они изменяют –

усиливают или ослабляют – среднюю скорость движения. Практический интерес представляет также учет массы частицы в расчетах поверхностного коэффициента диффузии и скорости дрейфа частиц под действием флуктуирующей силы.

Оценку инерционного эффекта для сферической частицы плотности  $\rho$  и радиуса  $R$  в приповерхностном потенциале простейшей формы  $V(x) = V \cos(2\pi x/L)$  задает безразмерный параметр

$$\varepsilon^2 = (4\pi)^2 \frac{mV}{\zeta^2 L^2} = \frac{16\pi}{27} \frac{\rho R V}{\eta^2 L^2} \sim \frac{\rho}{\eta^2} \frac{V}{L} \quad (22)$$

(здесь использовано, что  $m = (4\pi/3)\rho R^3$ ,  $\zeta = 6\pi R\eta$ , а в последней порядковой оценке положено  $R \sim L$ ). Динамическая вязкость воздуха и воды составляет  $\eta \approx 1.8 \cdot 10^{-5}$  и  $10^{-3}$  кг/(с·м), соответственно. Амплитуду приповерхностного потенциала можно оценить как  $V \sim 10k_B T \approx 40$  пН·нм (при  $T = 300$  К), так что  $V/L \sim 40$  пН при  $L \sim 1$  нм. Порядковая оценка плотности материала частицы –  $\rho \sim 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Поэтому для частиц, движущихся вдоль поверхности в газовой фазе,  $\varepsilon^2 \sim 1$ , инерционная поправка не является малой и в расчетах поверхностного коэффициента диффузии надо использовать соотношения кинетического приближения, представленные во втором разделе статьи. С другой стороны, при рассмотрении приповерхностного движения частицы в жидкой среде  $\varepsilon^2 \sim 0.04$  и соотношения третьего раздела статьи адекватно описывают инерционные эффекты, дающие вклад  $\sim 4$  %.

Диффузионное движение, учитывающее инерцию, описывается уравнением Крамерса, аналитические решения которого известны только для простейших случаев. Одним из них является решение стационарной задачи с параболическим потенциалом, позволяющее получить константу скорости преодоления потенциального барьера  $\Delta U$ , много большего тепловой энергии  $k_B T$  [10, 11]. В данной статье эта константа скорости (см. формулы (4), (5)) была использована в рамках кинетического приближения для получения характеристик пассивного и активного транспорта (см. формулы (7), (8)). Оказалось, что при любых значениях массы частицы учет инерции всегда играет деструктивную роль. Однако, данный

вывод справедлив только при  $\Delta U \gg k_B T$ . Поэтому при барьерах  $\Delta U$  порядка или много меньших  $k_B T$  требовался дополнительный анализ роли инерционных эффектов.

Приближенный учет инерционных эффектов может быть проведен путем решения уравнения Смолуховского, содержащего инерционную поправку [8, 12] (см. формулу (10) для оператора плотности потока вероятности). Такой подход справедлив при произвольных отношениях  $\Delta U$  к  $k_B T$ , но при малых инерционных поправках. В рамках этого подхода записано выражение (14) для коэффициента поверхностной диффузии  $D_S$  как функции произвольного отношения  $\Delta U/k_B T$ . Получено, что коэффициент  $D_S$  монотонно уменьшается от значения  $D$ , соответствующего коэффициенту диффузии вдали от поверхности (то есть при  $\Delta U/k_B T \rightarrow 0$ ), а при  $\Delta U/k_B T \gg 1$  ведет себя согласно закону Аррениуса (16). Учет инерции приводит к дополнительному уменьшению  $D_S$  в полном соответствии с выводами, полученными в рамках кинетического подхода. Для активного транспорта инерционная поправка по-прежнему ослабляет эффект при больших отношениях  $\Delta U/k_B T$ , но усиливает его при малых  $\Delta U/k_B T$ .

Отметим, что использование двух приближений по различным параметрам,  $\Delta U/k_B T \gg 1$  и  $m\Delta U/\zeta^2 l^2 \ll 1$ , с пересекающейся областью, в которой оба справедливы, создают, так называемое, покрывающее приближение, обеспечивающее высокую достоверность получаемых результатов. Поэтому можно считать достоверным основной вывод данной работы: скорость пассивного транспорта всегда уменьшается с ростом массы частицы, тогда как средняя скорость активного транспорта увеличивается в области высоких температур, когда тепловая энергия частицы превышает величину энергетического барьера приповерхностного потенциала.

*Представленная работа была частично поддержана грантом 3/13-Н «Наномоторы на границе раздела фаз» целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий».*



## Вплив інерції на пасивний і активний транспорт наночастинок вздовж межі поділу фаз

Корочкова Т. Є., Шапочкіна І. В., Розенбаум В.М.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, taiscrust@mail.ru  
Білоруський державний університет  
просп. Незалежності, 4, Мінськ, 220050, Білорусь, sharoch@mail.ru

Розглядається дрейф броунівської частинки в періодичному потенціалі підкладки під дією стаціонарної сили, що прикладена вздовж поверхні (пасивний транспорт), і змінної сили з нульовим середнім значенням (активний транспорт) при врахуванні інерційних ефектів. Розрахунки середньої швидкості та ефективного коефіцієнта дифузії демонструють, що інерційні ефекти завжди відіграють деструктивну роль при пасивному транспорті наночастинок, тоді як при активному транспорті можуть збільшувати середню швидкість і виконувати конструктивну роль в області високих температур, в якій теплова енергія частинки перевищує величину енергетичного бар'єра приповерхневого потенціалу.

## Influence of inertia on passive and active nanoparticles transport along the interface

Korochkova T.Ye., Shapochkina I.V., Rozenbaum V.M.

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, taiscrust@mail.ru  
Belarusian State University  
4 Nezavisimosti Avenue, Minsk, 220050, Belarus

We consider the drift of a Brownian particle in a periodic potential of the substrate under the stationary force longitudinal to the surface (passive transport) and under a variable force with the zero mean value (active transport), taking into account inertial effects. Calculations of the average velocity and the effective diffusion coefficient indicate that inertial effects always play a destructive role in the passive transport of nanoparticles, whereas in the case of active transport they may increase the average velocity and play a constructive role in the high-temperature region when the thermal energy of the particle is larger than the energy barrier of the near-surface potential.

**Keywords:** Brownian particle, periodic potential, passive transport, active transport, inertial effects

### ЛИТЕРАТУРА

1. Зубарев Д.Н., Морозов В.Г., Рёнке Г. Статистическая механика неравновесных процессов. – Москва: Физико-математическая литература, 2002. – 432 с.
2. Bressloff P.C., Newby J.M. Stochastic models of intracellular transport // Rev. Mod. Phys. – 2013. – V. 85, N 1. – P. 135–196.
3. Reimann P. Brownian Motors: Noisy Transport far from Equilibrium // Phys. Rep. – 2002. – V. 361. – P. 57–265.
4. Hänggi P., Marchesoni F. Artificial Brownian motors: Controlling transport on the nanoscale // Rev. Mod. Phys. – 2009. – V. 81, N 1. – P. 387–442.
5. Seebauer H.P.E.G., Jung M.Y.L. Surface diffusion on metals, semiconductors, and insulators // Physics of covered solid surfaces / Ed. by H.P. Bonzel. – Berlin: Springer, 2001. – Ch. 3.11.
6. Oura K., Katayama M., Zotov A.V. et al. Elementary Processes at Surfaces II. Surface

- Diffusion / Surface Science Advanced Texts in Physics. – 2003. – P. 325–356.
7. *Lifson S.* On the Self Diffusion of Ions in a Polyelectrolyte Solution / S. Lifson, J.L. Jackson // J. Chem. Phys. – 1962. – V. 36. – P. 2410–2414.
  8. *Risken H.* The Fokker-Plank Equation. Methods of Solution and Applications. – Berlin: Springer-Verlag, 1989. – 288 p.
  9. *Rozenbaum V.M., Makhnovskii Yu.A., Shapochkina I.V. et al.* Adiabatically slow and adiabatically fast driven ratchets // Phys. Rev. E. – 2012. – V. 85, N 4. – P. 041116(1–5).
  10. *Kramers H.A.* Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions // Physica. – 1940. – V. 7, N 4. – P. 284–304.
  11. *Hänggi P., Talkner P., Borkovec M.* Reaction-rate theory: fifty years after Kramers // Rev. Mod. Phys. – 1990. – V. 62, N 2. – P. 251–342.
  12. *Wilemski G.* On the derivation of Smoluchowski equations with corrections in the classical theory of Brownian motion // J. Stat. Phys. – 1976. – V. 14. – P. 153–169.
  13. *Корочкова Т.Е., Розенбаум В.М., Чуйко А.А.* Дрейф броуновской частицы, обусловленный ориентационным структурированием адсорбата // Доп. НАН України. – 2004. – № 8. – С. 93–98.
  14. *Magnasco M.O.* Forced thermal ratchets // Phys. Rev. Lett. – 1993. – V. 71, N 10. – P. 1477–1481.
  15. *Sokolov I.M.* Irreversible and reversible modes of operation of deterministic ratchets // Phys. Rev. E. – 2001. – V. 63, N 2. – P. 021107(1–6).
  16. *Rozenbaum V.M., Korochkova T.Ye., Liang K.K.* Conventional and generalized efficiencies of flashing and rocking ratchets: Analytical comparison of high-efficiency limits // Phys. Rev. E. – 2007. – V. 75, N 6. – P. 061115(1–5).

Поступила 02.07.2013, принята 13.09.2013