

## ТАНГЕНС ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ДИПОЛЬНОГО РОТАТОРА В ДВУХЪЯМНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ

О.Е. Вовченко<sup>1</sup>, Т.Е. Корочкова<sup>1</sup>, В.М. Розенбаум<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев-164

<sup>2</sup>Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica,  
P.O. Box 23-166, Taipei, Taiwan, Republic of China

*Рассмотрено азимутальное прыжковое вращение адсорбированной полярной молекулы в двухъямном потенциале под действием внешнего переменного электрического поля. Получены аналитические выражения для временной зависимости среднего дипольного момента, частотной зависимости поляризуемости и средней угловой скорости, характеризующиеся стохастическим резонансом. Показано, что однонаправленное вращение существует только при одновременной модуляции минимумов и максимумов потенциала внешним полем. Изучено влияние асимметрии потенциала на спектр диэлектрических потерь и другие характеристики вращения.*

*The azimuthal hopping rotation of the adsorbed polar molecule in double-well potential exposed to the external variable electric field is considered. Analytical expressions for temporal dependence of average dipole moment, frequency dependence of polarizability and average angular velocity are obtained and characterized by stochastic resonance. It is shown that the unidirectional rotation exists only at simultaneous modulation of minima and maxima of potential by the external field. Influence of asymmetry of potential on the spectrum of dielectric losses and other properties of rotation is studied.*

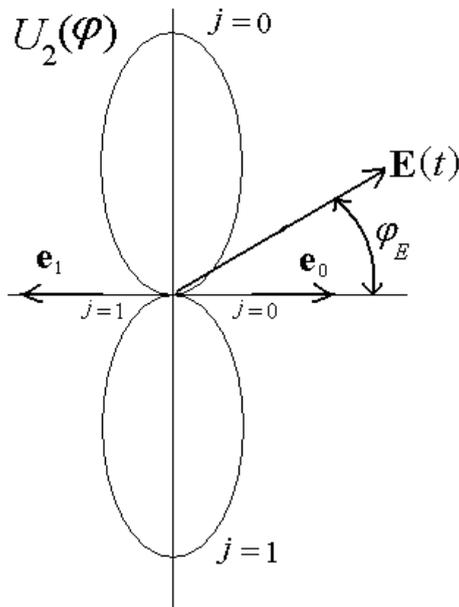
Относительно слабая связь физически адсорбированных молекул с поверхностью часто обеспечивает их сравнительно большую подвижность, в частности вращательную. Вращательная подвижность характерна и для сильно связанных с поверхностью многоатомных молекул (химически адсорбированных молекул или поверхностных групп атомов), когда один из атомов образует прочную связь с подложкой, а остальные могут занимать несколько равновесных положений в потенциале заторможенного вращения, создаваемом ближайшими атомами подложки [1 – 3]. В последнее время большой интерес вызывают молекулярные ротаторы, искусственно создаваемые на поверхности [4, 5]. Молекулярные ротаторы позволяют изучать физические принципы возникновения управляемого механического движения и трения на молекулярном уровне, а также эффекты случайного теплового движения, которые отличают наномашин от широко используемых макромашин.

Поворотное движение молекулярных образований на поверхности твердого тела проявляется в различных экспериментах. Колебательная спектроскопия фиксирует специфические полосы поглощения, как в области частот угловых (деформационных) колебаний этих образований, так и в области частот валентных колебаний, где возникают дополнительные спектральные линии на суммарных и разностных частотах по отношению к частотам валентных колебаний. Кроме того, поворотное движение приводит к

характерному уширению спектральных линий, температурная зависимость которого определяется частотами поворотных переориентаций. Например, поворотное движение гидроксильных групп поверхностей оксидов обусловлено относительно малыми значениями барьеров переориентаций ( $\Delta U_\phi \approx 55$  мэВ) по отношению к характерной тепловой энергии ( $k_B T \approx 26$  мэВ при  $T = 300$  К). Оно проявляется в возникновении полос инфракрасного поглощения в частотной области  $100 - 200 \text{ см}^{-1}$  и в появлении характерной температурной зависимости (аррениусовского типа) ширин спектральных линий валентных О–Н-колебаний [1, 2].

Другим перспективным методом обнаружения поворотного движения полярных поверхностных центров являются диэлектрические измерения. Температурная зависимость тангенса диэлектрических потерь фиксирует стохастический резонанс [6], возникающий, когда частота приложенного электрического поля оказывается порядка частоты тепловых переориентаций молекулы между равновесными угловыми положениями. Такие измерения весьма чувствительны к структуре локального окружения поверхностного центра и дают важную информацию о нем. Поэтому актуальна разработка моделей, позволяющих рассчитывать частотную зависимость поляризуемости полярных поверхностных центров, совершающих поворотное движение. Интересен также и феномен возникновения однонаправленного вращения в линейно поляризованном переменном электрическом поле, поскольку механизм его возникновения такой же, как и в броуновских моторах: генерация однонаправленного движения происходит под действием асимметричного флуктуирующего потенциала [7 – 9].

Рассмотрим азимутальное прыжковое вращение адсорбированной молекулы в двухъямном периодическом потенциале  $U_2(\varphi, t)$ , модулированном зависящим от времени внешним полем  $\mathbf{E}(t)$  (рис. 1).



**Рис. 1.** Азимутальный потенциал заторможенного вращения с двумя ямами и двумя барьерами, нумеруемыми индексом  $j$  ( $j = 0, 1$ ). Единичные векторы  $\mathbf{e}_j$  обозначают равновесные ориентации ротатора. Переменное электрическое поле  $\mathbf{E}(t)$  ориентировано под углом  $\varphi_E$  к вектору  $\mathbf{e}_0$ .

Пусть  $\rho_0(t)$  определяет вероятность ориентации молекулы в первой яме в момент времени  $t$ . В силу условия нормировки вероятность ориентации во второй яме  $\rho_1(t) = 1 - \rho_0(t)$ . Потоки через барьеры с номерами  $j = 0, 1$  в противоположных направлениях можно выразить через константы скоростей переходов  $\overleftarrow{w}_{j'j}(t)$  между прилежащими к этому барьеру ямами  $j'$  и  $j$  и через вероятности  $\rho_j(t)$  следующим образом:

$$J_0(t) = \bar{w}_{0,1}(t)\rho_0(t) - \bar{w}_{1,0}(t)\rho_1(t), \quad J_1(t) = \bar{w}_{1,0}(t)\rho_1(t) - \bar{w}_{0,1}(t)\rho_0(t) \quad (1)$$

(за положительное направление потоков выбрано направление против хода часовой стрелки). Тогда уравнение баланса, определяющее функцию  $\rho_0(t)$ , может быть записано в виде

$$\frac{d}{dt}\rho_0(t) = J_1(t) - J_0(t). \quad (2)$$

Согласно закону Аррениуса константы скоростей переходов записываются в виде произведения экспоненты с отрицательным показателем, равным отношению энергетического барьера, который преодолевает частица при переходе, к тепловой энергии  $k_B T$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура), и некоторого предэкспоненциального фактора, имеющего смысл характерной частоты наскоков частицы на потенциальный барьер и определяющегося для различных режимов движения теорией Крамера [10]. Периодичность потенциала приводит к тому, что переходы между двумя ямами могут совершаться в двух направлениях, как по ходу, так и против хода часовой стрелки. Поэтому константы скоростей переходов, совершающихся по и против хода часовой стрелки, можно записать в виде

$$\bar{w}_{0,1}(t) = v_1(t)u_0(t), \quad \bar{w}_{1,0}(t) = v_0(t)u_1(t), \quad \bar{w}_{0,1}(t) = v_0(t)u_0(t), \quad \bar{w}_{1,0}(t) = v_1(t)u_1(t), \quad (3)$$

где функция  $v_j(t)$  зависит только от положения максимума потенциала  $U_2(\varphi, t)$ , соответствующего  $j$ -барьеру, а  $u_j(t)$  – от положения минимума потенциала  $U_2(\varphi, t)$ , соответствующего  $j$ -яме, и других ее характеристик (например, ее кривизны). Рассматриваемая система эквивалентна системе с двумя состояниями и двумя реакционными барьерами – простейшим примером каталитического колеса, работающего в неравновесных условиях как броуновский мотор [11].

Подставляя выражения (3) в (1) и (2), получаем

$$J_0(t) = v_0(t) \{ [u_0(t) + u_1(t)] \rho_0(t) - u_1(t) \},$$

$$\frac{d}{dt}\rho_0(t) = -[v_0(t) + v_1(t)] \{ [u_0(t) + u_1(t)] \rho_0(t) - u_1(t) \}. \quad (4)$$

Обратим внимание, что одно и то же выражение в фигурных скобках входит в уравнения для потока  $J_0(t)$  и скорости изменения вероятности  $\rho_0(t)$ . Исключая его из второго уравнения и, подставляя в первое, имеем

$$J_0(t) = -\frac{v_0(t)}{v_0(t) + v_1(t)} \frac{d}{dt}\rho_0(t). \quad (5)$$

Конкретизируем теперь выражение для потенциальной энергии

$$U_2(\varphi, t) = U_2(\varphi) - \mathbf{m}(\varphi) \cdot \mathbf{E}(t). \quad (6)$$

Здесь предполагается, что угловая часть потенциальной энергии полярной молекулы  $U_2(\varphi)$  представляет собой двухъямный потенциал заторможенного вращения, а временная зависимость возникает за счет взаимодействия дипольного момента этой молекулы  $\mathbf{m}(\varphi)$  с внешним переменным электрическим полем  $\mathbf{E}(t)$ . Будем считать, что внешние

электрические поля  $\mathbf{E}(t)$  достаточно малы и не изменяют двухъямную структуру потенциала  $U_2(\varphi)$ . Более того, они могут приводить только к появлению временных зависимостей функций  $v_j(t)$  и  $u_j(t)$  без существенного пространственного сдвига экстремумов потенциала  $U_2(\varphi)$ .

Тогда можно сделать ряд важных выводов о влиянии внешнего переменного поля на свойства рассматриваемой системы. Если поле способно изменить только положения максимумов барьеров, т.е. от времени зависит только функция  $v_j(t)$ , а  $u_j(t) = u_j = \text{const}$ , то в установившемся стационарном режиме (когда система успевает забыть начальное распределение  $\rho_j(0)$ ), выражение в фигурных скобках в (4) обращается в ноль. Это соответствует термодинамически равновесному состоянию, при котором не зависящие от времени вероятности  $\rho_j$  определяются соотношением  $\rho_0^{(0)} = 1 - \rho_1^{(0)} = u_1^{(0)} / (u_0^{(0)} + u_1^{(0)})$  и зависят только от статистических весов и минимальных значений потенциала  $U_2(\varphi)$ . В этом случае потоки также обращаются в ноль.

Другой вывод следует из рассмотрения периодических внешних полей и средних потоков, усредненных по периоду поля  $\tau$  в установившемся режиме

$$\langle J_j(t) \rangle_\tau = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt J_j(t). \quad (7)$$

Поскольку в установившемся режиме  $\rho_j(t + \tau) = \rho_j(t)$ , то такое усреднение уравнения (2) свидетельствует о независимости средних потоков от номера барьера  $j$  ( $\langle J_j(t) \rangle_\tau = \langle J \rangle_\tau$ ). Если внешнее поле способно модифицировать только положения минимумов потенциальных ям, т.е. от времени зависит только функция  $u_j(t)$ , а  $v_j(t) = v_j = \text{const}$ , то в установившемся режиме среднее значение потока (5) по периоду поля  $\tau$  равно нулю. Поэтому однонаправленное вращение ( $\langle J \rangle_\tau \neq 0$ ) возможно только тогда, когда одновременно как барьерные  $v_j(t)$ , так и ямные функции  $u_j(t)$  зависят от времени. В наинизшем по внешнему полю приближении функции  $v_j(t)$  и  $u_j(t)$  линейны по полю. Линейный по полю отклик вероятностей  $\rho_j(t)$  определяется исключительно ямными функциями  $u_j(t)$  и достаточен для вычисления среднего потока по формуле (5). Таким образом, разложение среднего потока  $\langle J \rangle_\tau$  по внешнему полю начинается с членов, пропорциональных произведению функций  $v_j(t)$  и  $u_j(t)$ , и поток  $\langle J \rangle_\tau$  квадратичен по полю. Представление (5) примечательно тем, что позволяет рассчитывать квадратичный по полю поток, используя первый порядок теории возмущений для  $\rho_j(t)$  и барьерных факторов  $v_j(t)$ .

Определим дипольный момент многоатомной полярной молекулы, совершающей скачкообразные поворотные переориентации, в равновесном положении  $j$  как  $\mathbf{m}_j = \mu \mathbf{e}_j$ , где  $\mu$  – абсолютное значение дипольного момента, а  $\mathbf{e}_j$  – единичный вектор ориентации. Тогда средний дипольный момент имеет вид:

$$\langle \mathbf{m}(t) \rangle = \mu [\rho_0(t) \mathbf{e}_0 + \rho_1(t) \mathbf{e}_1] = \mu \mathbf{e}_1 + \mu \rho_0(t) (\mathbf{e}_0 - \mathbf{e}_1). \quad (8)$$

Вычисление среднего потока и дипольного момента требует нахождения функции  $\rho_0(t)$ , расчет которой облегчается тем, что второе из уравнений (4) является дифференциальным уравнением первого порядка, решение которого записывается в явном виде [6]

$$\begin{aligned}\rho_0(t) &= s(t) \left[ \rho_0(0) + \int_0^t dt' (v_0(t') + v_1(t')) u_1(t') s^{-1}(t') \right], \\ s(t) &= \exp \left[ - \int_0^t dt' (v_0(t') + v_1(t')) (u_0(t') + u_1(t')) \right].\end{aligned}\quad (9)$$

Дальнейшие вычисления поляризуемости и среднего потока в слабом переменном электрическом поле  $E(t) = E \cos \omega t$  частоты  $\omega = 2\pi/\tau$  можно провести путем разложения решения (9) по полю. Вводя в качестве параметров невозмущенного двухъямного потенциала четыре величины  $v_j^{(0)}$  и  $u_j^{(0)}$  с  $j = 0, 1$ , получаем для среднего потока и ненулевых компонент временной зависимости среднего дипольного момента и частотной зависимости поляризуемости следующие выражения:

$$\begin{aligned}\langle J \rangle_\tau &= - \frac{v_0^{(0)} v_1^{(0)}}{v_0^{(0)} + v_1^{(0)}} \frac{u_0^{(0)} u_1^{(0)}}{u_0^{(0)} + u_1^{(0)}} \beta^2 \mu^2 E^2 \sin 2\varphi_E \frac{\omega^2}{\omega^2 + z_1^2}, \\ \langle \mu_x(t) \rangle &= \frac{u_1^{(0)} - u_0^{(0)}}{u_0^{(0)} + u_1^{(0)}} \mu + (v_0^{(0)} + v_1^{(0)}) \frac{4u_0^{(0)} u_1^{(0)}}{u_0^{(0)} + u_1^{(0)}} \beta \mu^2 E \cos \varphi_E \frac{\cos(\omega t - \delta_2)}{\sqrt{\omega^2 + z_1^2}}, \\ \chi_{xx}(\omega) &= \beta \mu^2 (v_0^{(0)} + v_1^{(0)}) \frac{4u_0^{(0)} u_1^{(0)}}{u_0^{(0)} + u_1^{(0)}} \frac{1}{-i\omega + z_1}, \\ z_1 &= (v_0^{(0)} + v_1^{(0)}) (u_0^{(0)} + u_1^{(0)}), \quad \tan \delta_2 = \frac{\omega}{z_1}.\end{aligned}\quad (10)$$

Для анализа полученных соотношений будем считать, что барьеры  $\Delta U_\varphi$  двухъямного потенциала  $U_2(\varphi)$  одинаковы, т.е.  $v_0^{(0)} = v_1^{(0)} = w_0$ , где  $w_0 = v_\varphi \exp(-\beta \Delta U_\varphi)$ ,  $\beta \equiv (k_B T)^{-1}$ , а асимметрия потенциала проявляется только в разной глубине ям. Обозначим через  $2\xi$  разность глубин потенциальных ям. Тогда  $z_1 = 4w_0 \cosh(\beta\xi)$ , а фактор  $4u_0^{(0)} u_1^{(0)} / (u_0^{(0)} + u_1^{(0)})$  дает  $2 \cosh^{-1}(\beta\xi)$ . Частоту внешнего поля будем измерять в единицах  $4v_\varphi$ , т.е.  $\tilde{\omega} = \omega/4v_\varphi$ , а энергетические величины задавать в единицах температуры:  $T_\varphi \equiv \Delta U_\varphi/k_B$ ,  $T_\xi \equiv \xi/k_B$ . Удобно также ввести безразмерные функции температуры

$$\begin{aligned}F(T) &= \frac{T_\varphi/T}{\cosh(T_\xi/T)} \frac{\tilde{\omega} \exp(-T_\varphi/T)}{\tilde{\omega}^2 + \exp(-2T_\varphi/T) \cosh^2(T_\xi/T)}, \\ \Phi(T) &= \frac{T_\varphi/T}{\cosh(T_\xi/T)} \frac{\exp(-T_\varphi/T)}{\sqrt{\tilde{\omega}^2 + \exp(-2T_\varphi/T) \cosh^2(T_\xi/T)}}, \\ R(T) &= \frac{(T_\varphi/T)^2}{\cosh(T_\xi/T)} \frac{\tilde{\omega}^2 \exp(-T_\varphi/T)}{\tilde{\omega}^2 + \exp(-2T_\varphi/T) \cosh^2(T_\xi/T)},\end{aligned}\quad (11)$$

через которые искомые величины запишутся в виде:

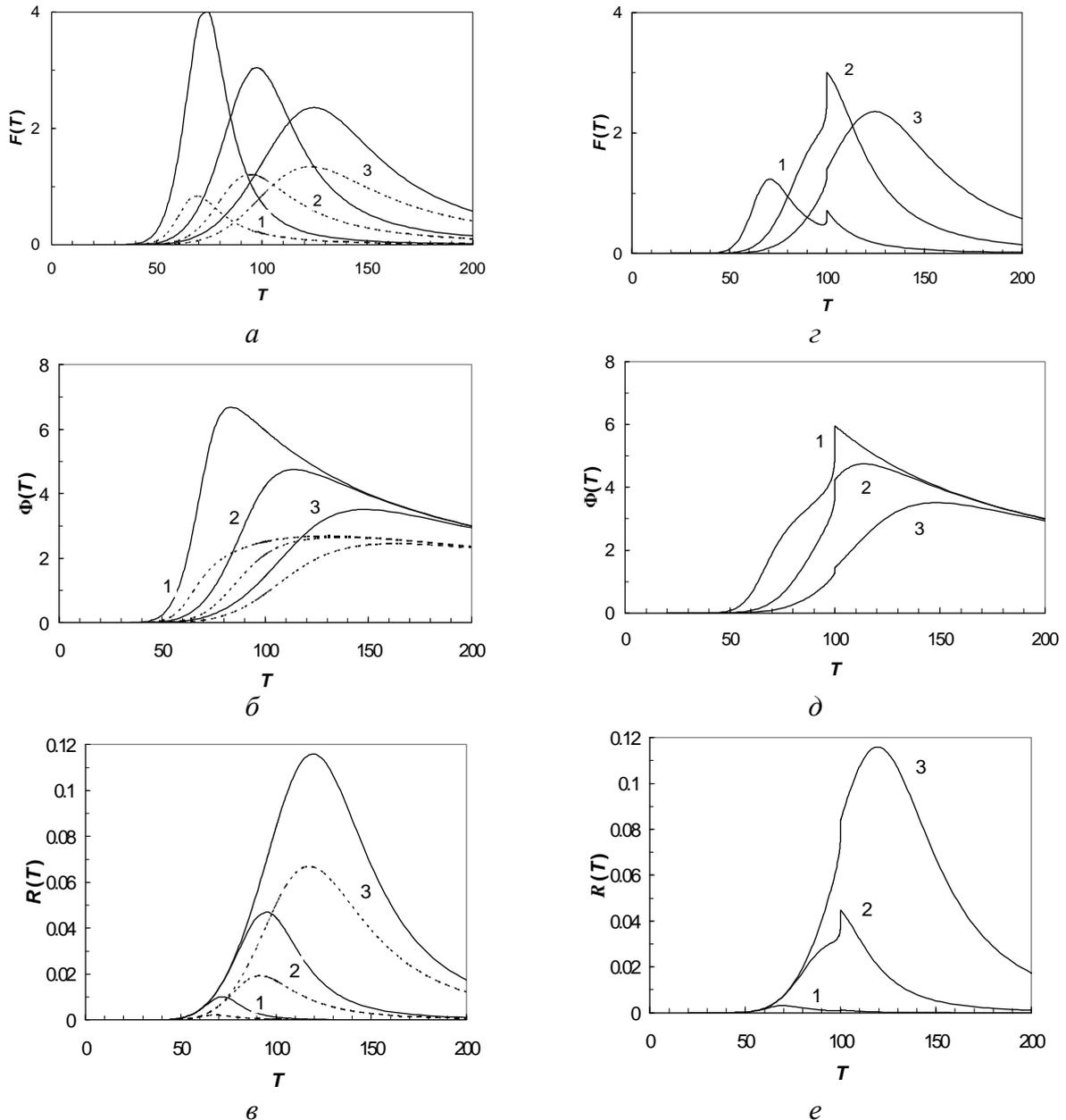
$$\begin{aligned} \text{Im } \varepsilon &= 4\pi C_V \text{Im } \chi = 4\pi C_V \frac{\mu^2}{\Delta U_\varphi} F(T), \\ \langle \mu_x(t) \rangle &= \mu \left[ \tanh(\beta\xi) + \frac{\mu E \cos \varphi_E}{\Delta U_\varphi} \Phi(T) \cos(\omega t - \delta_2(T)) \right], \\ \Omega &= 2\pi \langle J \rangle_\tau = -v_\varphi \frac{\pi \mu^2 E^2 \sin 2\varphi_E}{2\Delta U_\varphi^2} R(T). \end{aligned} \quad (12)$$

здесь мнимая часть диэлектрической проницаемости высокодисперсного порошка, частицы которого содержат поверхностные ротаторы, пропорциональна мнимой части диэлектрической восприимчивости отдельного ротатора  $\text{Im } \chi$  и их объемной концентрации  $C_V$ . Экспериментально измеряемый тангенс диэлектрических потерь равен отношению  $\text{Im } \varepsilon(\omega)/\text{Re } \varepsilon(\omega)$  и фактически определяется величиной  $\text{Im } \varepsilon$ , так как  $C_V \chi \ll 1$  и  $\text{Re } \varepsilon(\omega) \sim 1$ . Поскольку для реальных значений внешних электрических полей  $\mu E/\Delta U_\varphi \ll 1$ , то амплитуда осцилляций среднего дипольного момента оказывается малой по сравнению с величиной дипольного момента ротатора  $\mu$ . По этой же причине и величина средней скорости вращения  $\Omega$  также оказывается малой по сравнению с характерной частотой  $\nu_\varphi$  угловых колебаний ротатора в потенциальной яме и попадает в радиочастотную область.

Приведем характерные значения параметров для типичного двумерного ротатора – гидроксильной группы поверхности оксидов:  $\Delta U_\varphi \sim 50$  мэВ ( $T_\varphi \sim 600$  К),  $\nu_\varphi = 100 \div 200$  см<sup>-1</sup>,  $\mu \sim 1$  Д,  $C_V \sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup> [1, 2]. Тогда  $\mu^2/\Delta U_\varphi \sim 10^{-23}$  см<sup>-1</sup> и при температурах, когда  $F(T) \sim 1$ ,  $\text{Im } \varepsilon \sim 10^{-2}$ , т.е. вклад в тангенс диэлектрических потерь от поверхностных ротаторов весьма существенный. Для анализа температурных зависимостей (11) положим  $T_\varphi = 600$  К и рассмотрим два случая – симметричного потенциала ( $T_\xi = 0$ ) и асимметричного с характерной температурой асимметрии  $T_\xi = 100$  К. Для первого случая характерно явление стохастического резонанса, проявляющее в возникновении максимумов при температурах, соответствующих приближенному равенству средней частоты переходов между потенциальными ямами и частоты изменения внешнего электрического поля (сплошные линии на рис. 2, а, б, в). При низких температурах отклики на внешнее поле малы вследствие малости вероятностей термоактивационного преодоления потенциальных барьеров. При высоких температурах те же отклики уменьшаются с ростом температуры. Отсюда и немонотонный характер рассматриваемых величин с максимумом при  $z_1 \sim \omega$ .

Наиболее выражен стохастический резонанс для тангенса диэлектрических потерь и средней скорости вращения. Амплитуда осцилляций среднего дипольного момента характеризуется более широкими линиями, медленно спадающими в области высоких температур. Температурная зависимость фазового сдвига между внешним сигналом и откликом на него является монотонной функцией, убывающей от значения  $\pi/2$  при низких температурах до нуля при высоких. Стохастическому резонансу примерно соответствует значение  $\delta_2 = \pi/4$ . На рис. 2 представлено семейство функций (11) для трех значений частот  $\omega$ , одна из которых соответствует стохастическому резонансу при  $T = 100$  К (кривые 2), а две другие меньше и больше этой частоты (кривые 1 и 3). Чем меньше частота  $\omega$ , тем выше максимумы кривых тангенса диэлектрических потерь и амплитуды осцилляций среднего дипольного момента. В то же время максимумы темпе-

ратурной зависимости средней угловой скорости ниже для малых частот, так как эта характеристика пропорциональна  $\omega^2$ .



**Рис. 2.** Температурные зависимости мнимой части поляризуемости (*a*, *г*), амплитуды изменения среднего дипольного момента (*б*, *д*) и средней угловой скорости (*в*, *е*), выраженные с помощью соотношений (12) через безразмерные приведенные функции (11) с  $T_\varphi \equiv \Delta U_\varphi / k_B = 600$  К. Температура измеряется в кельвинах. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют приведенным частотам изменения электрического поля  $\tilde{\omega} = \omega / 4\nu_\varphi = 0.0003, 0.0025, 0.01$ . Сплошные и штриховые кривые на фрагментах *a*, *б* и *в* соответствуют отсутствию асимметрии потенциала ( $T_\xi = 0$ ) и независящей от температуры асимметрии с  $T_\xi = 100$  К. Влияние ориентационного фазового перехода на низкотемпературное поведение тех же характеристик показано на фрагментах *г*, *д* и *е* при  $T_\xi(T) = T_0(1 - T/T_c)^{1/8}$ ,  $T < T_c$  и  $T_\xi(T) = 0$ ,  $T > T_c$  с  $T_0 = T_c = 100$  К.

Асимметрия потенциала приводит к подавлению низкотемпературных областей функций (11) (см. штриховые линии на рис. 2, *а, б, в*). Для амплитуды осцилляций среднего дипольного момента такое подавление устраняет сам стохастический резонанс. Независящая от температуры асимметрия потенциального рельефа может появляться вследствие возмущения потенциала заторможенного вращения локальным окружением. Это могут быть структурные дефекты отдельных областей самой поверхности или наличие дополнительной адсорбции других молекул, температура десорбции которых выше диапазона температур стохастического резонанса. Таким образом, рассматриваемые величины оказываются чувствительными к локальному окружению, а их измерение может давать важную информацию о характеристиках этого окружения.

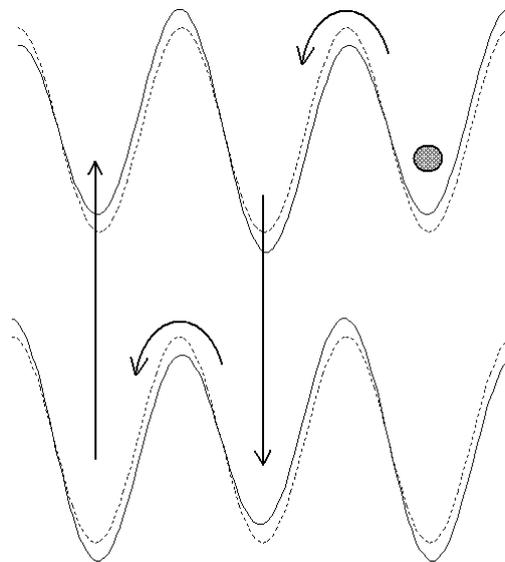
Другой интересный пример возникновения температурно зависящей асимметрии потенциала относится к двумерным системам ротаторов, диполь-дипольное взаимодействие между которыми приводит к ориентационным фазовым переходам. Динамика таких систем определяется коллективными эффектами, обусловленными взаимодействием отдельных ротаторов. В качестве нулевого приближения можно рассмотреть статический предел, в котором межчастичные взаимодействия сводятся к возникновению среднего локального поля  $\xi$ , действующего на отдельный ротатор и углубляющего одну из потенциальных ям. Величина этого поля  $\xi$  пропорциональна постоянной составляющей среднего дипольного момента, а последний выражается через ту же величину  $\xi$  (см. первое слагаемое в выражении для  $\langle \mu_x(t) \rangle$  в (12)). Такое самосогласованное описание лежит в основе известного приближения среднего поля, дающего качественно правильное поведение термодинамических характеристик фазового перехода. Количественное описание возможно численными методами и только в исключительных случаях точно решаемых моделей можно получить аналитическое представление интересующих величин. Например, для двумерной модели Изинга температурная зависимость среднего поля имеет вид:  $T_\xi(T) = T_0(1 - T/T_c)^{1/8}$  при  $T < T_c$  и  $T_\xi(T) = 0$  при  $T > T_c$  [12]. Именно такая зависимость с  $T_0 = T_c = 100$  К и использована в иллюстративных целях на рис. 2, *г, д, е*. Поскольку асимметрия потенциала возникает только при  $T < 100$  К, то в области  $T > 100$  К кривые на рис. 2, *г, д, е* совпадают с соответствующими сплошными кривыми на рис. 2, *а, б, в*. Отличия от штриховых линий на рис. 2, *а, б, в* состоят в том, что величина  $T_\xi$  в этом случае зависит от температуры. Кривые 1, 2 и 3 для различных частот  $\tilde{\omega}$  содержат особую точку с бесконечной первой производной при температуре, равной температуре фазового перехода  $T_c = 100$  К. Наибольшие изменения претерпевают кривые 1, для которых стохастический резонанс попадает в область упорядочения средних дипольных моментов  $T < 100$  К. Например, кривая 1 на рис. 2, *г* имеет два пика, левый из которых соответствует стохастическому резонансу, а правый ориентационному фазовому переходу. Таким образом, по температурным зависимостям рассматриваемых величин можно судить и о характеристиках фазового перехода.

В случае симметричного потенциала ( $T_\xi = 0$ ) выражение (10) для среднего потока упрощается за счет равенств  $u_0^{(0)} = u_1^{(0)} = v_0^{(0)} = v_1^{(0)} = w_0 = z_1/4$  и принимает вид

$$\langle J \rangle_\tau = -\frac{1}{4} w_0 \beta^2 \mu^2 E^2 \frac{\omega^2}{\omega^2 + 4w_0^2} \sin 2\varphi_E. \quad (13)$$

При ориентациях поля под углами  $\varphi_E \neq 0, \pm\pi/2, \pi$  оно модулирует не только положения минимумов потенциальных ям, но и высоты барьеров. Это и приводит к наличию

однонаправленного вращения. Механизм возникновения такого вращения показан на рис. 3, где изображены исходные симметричные потенциалы заторможенного вращения  $U_2(\varphi) = (\Delta U_\varphi / 2)(1 - \cos 2\varphi)$  (пунктирные линии) и то, как они модифицируются максимальными по амплитуде значениями внешнего поля в два момента времени, отстоящих друг от друга на полупериод колебания (сплошные линии). Однонаправленное вращение происходит благодаря двум процессам. Во-первых, асимметрия модифицированных полей потенциалов заторможенного вращения приводит к термоактивационному преодолению малого потенциального барьера и перескоку броуновской частицы из более мелкой ямы в глубокую. За счет термоактивационного характера этого процесса однонаправленное движение останавливается в низкотемпературном пределе. Во-вторых, изменение направления поля со временем вызывает вертикальные переходы частицы из более глубокой ямы в мелкую. В новом потенциальном рельефе снова происходит термоактивационный перенос в ту же сторону и так далее.



**Рис. 3.** Механизм возникновения однонаправленного вращения в симметричном двухъямном периодическом потенциале (штриховые кривые), ямы и барьеры которого претерпевают модуляцию внешним полем, переключающимся между двумя противоположными направлениями (сплошные кривые сверху и снизу). Асимметрия модифицированных полей потенциалов заторможенного вращения приводит к термоактивационному преодолению малого потенциального барьера и перескоку броуновской частицы из более мелкой ямы в глубокую. Преимущественное смещение частицы в ту же сторону продолжается и после изменения направления поля, вызывающего вертикальные переходы частицы из более глубокой ямы в мелкую.

Легко заметить, что потенциалы, изображенные на рис. 3, сдвинуты на полупериод друг относительно друга. Броуновские моторы с потенциалами, флуктуирующими таким образом, отличаются высокими эффективностями преобразования энергии, если высокие барьеры способны запирают обратные потоки [13 – 16]. В нашем случае слабых внешних полей модуляция потенциального рельефа невелика и возникновение направленного движения энергетически неэффективно. Тем не менее, возникновение однонаправленного вращения дипольного ротатора в двухъямном потенциале заторможенного вращения под действием линейно поляризованного переменного электрического поля является еще одной яркой иллюстрацией действия броуновского мотора с потенциалами, сдвигающимися на полупериод.

## Выводы

Броуновская частица, помещенная в периодический потенциал, барьеры которого превышают тепловую энергию, совершает случайные термоактивированные прыжки между минимумами соседних потенциальных ям. Такое движение характерно для адсорбированных полярных молекул в потенциале заторможенного вращения, рельеф которого обусловлен локальным окружением молекул. Дополнительно приложенное переменное электрическое поле приводит к диэлектрическому отклику, который фиксируется экспериментально и содержит важную информацию, как о состоянии самого ротатора, так и его локального окружения.

Получены явные аналитические выражения для временной зависимости среднего дипольного момента, частотной зависимости поляризуемости и средней угловой скорости, которые характеризуются ярко выраженным стохастическим резонансом. Показано, что однонаправленное вращение может существовать только при одновременной модуляции минимумов и максимумов потенциала внешним переменным полем.

Подробно рассмотрен случай двухъямного потенциала с дополнительным учетом асимметрии, источником которой могут быть локальные поля, возникающие как за счет влияния окружающих неоднородностей, так и за счет ориентационного упорядочения в низкотемпературной области. Такое упорядочение приводит, в частности, к появлению специфических особенностей в спектре диэлектрических потерь – возникновению дополнительных пиков и особой точки с бесконечной первой производной при температуре фазового перехода.

Механизм возникновения однонаправленного вращения дипольного ротатора в двухъямном потенциале заторможенного вращения под действием линейно поляризованного переменного электрического поля оказывается таким же, как и в броуновских моторах с потенциалами, сдвигающимися на полупериод. Поэтому рассмотренная модель дипольного ротатора служит яркой иллюстрацией работы таких моторов.

## Литература

1. Огенко В.М., Розенбаум В.М., Чуйко А.А. Теория колебаний и переориентаций поверхностных групп атомов. – Киев: Наук. думка, 1991. – 352 с.
2. Розенбаум В.М., Огенко В.М., Чуйко А.А. Колебательные и ориентационные состояния поверхностных групп атомов // Успехи физ. наук. – 1991 – Т. 161, № 10. – С. 79 – 119.
3. Rozenbaum V.M., Lin S.H. Spectroscopy and dynamics of orientationally structured adsorbates. – Singapore: World Scientific Publishing, 2002. – 200 p.
4. Artificial molecular rotors / G.S. Kottas, L.I. Clarke, D. Horinek, J. Michl // Chem. Rev. 2005. – V. 105, № 4. – P.1281 – 1376.
5. Vacek J., Michl J. Artificial surface-mounted molecular rotors: Molecular dynamics simulations // Adv. Funct. Mater. – 2007. – V. 17, № 5. – P. 730 – 739.
6. Stochastic resonance. / L.P. Gammaitoni, Hänggi, P. Jung, F. Marchesoni. Rev. Mod. Phys. – 1998. – V. 70, № 1. – P.223 – 287.
7. Jülicher F., Ajdari A., Prost J. Modeling molecular motors // Rev. Mod. Phys. – 1997. – V. 69, № 4. – P.1269 – 1281.
8. Reimann P. Brownian motors: noisy transport far from equilibrium // Phys. Rep. – 2002. – V. 361. – P. 57 – 265.
9. Astumian R.D., Hanggi P. Brownian motors // Physics today. – 2002. – № 11. – P. 33 – 39.
10. Hänggi P., Talkner P., Borkovec M. Reaction-rate theory: fifty years after Kramers // Rev. Mod. Phys. – 1990. – V. 62, № 2. – P. 251 – 341.
11. Catalytic wheel as a Brownian motor / V.M. Rozenbaum, D.-Y. Yang, S.H. Lin, T.Y. Tsong // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108, № 40. – P. 15880 – 15889.

12. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике – М.: Мир, 1985. – 352 с.
13. Flashing ratchet model with high efficiency / Yu.A. Makhnovskii, V.M. Rozenbaum, D.-Y. Yang, S.H. Lin, T.Y. Tsong // Phys. Rev. E. – 2004. – V. 69, № 1. – P. 021102-1-7.
14. Розенбаум В.М. Механизм возникновения высокой эффективности броуновского мотора с флуктуирующим потенциалом // Письма в журн. эксперим. и теорет. физики. – 2004. – V. 79, № 8. – С. 475 – 479.
15. Розенбаум В.М., Корочкова Т.Е. Аналитическая модель броуновского мотора с флуктуирующим потенциалом // Журн. эксперим. и теорет. физики. – 2005. – V. 127, № 1. – С. 242 – 252.
16. Two approaches toward a high-efficiency flashing ratchet / V.M. Rozenbaum, T.Ye. Korochkova, D.-Y. Yang, S.H. Lin, T.Y. Tsong // Phys. Rev. E. – 2005. – V. 71, № 4. – P. 041102-1.