

# ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ

УДК 533.723:577.352.4(086.48)

doi: 10.15407/Surface.2018.10.003

## ОБЩЕЕ РЕШЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ ПАУЛИ И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ К ДИФФУЗИОННОМУ ТРАНСПОРТУ

Т. Е. Корочкова,<sup>1</sup> Н. Г. Шкода,<sup>1</sup> В. М. Розенбаум,<sup>1</sup> Ю. А. Камыш,<sup>2</sup> И. В. Шапочкина,<sup>2</sup>  
М. И. Иким,<sup>3</sup> Г. Н. Герасимов,<sup>3</sup> В. Ф. Громов<sup>3</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>Физический факультет, Белорусский государственный университет, проспект Независимости, 4, Минск 220050, Беларусь

<sup>3</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН ул. Косыгина, 4, Москва 119991, Россия; Государственный научный центр, Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва, 105064, Россия

*Стохастические неравновесные процессы могут выполнять роль движущей силы броуновского мотора. В этом случае наиболее простое описание возникающего направленного движения проводится в приближении малых изменений потенциальной энергии частицы по сравнению с тепловой энергией (высокотемпературное или низкоэнергетическое приближение). В этом приближении характеристики стохастического процесса входят в итоговые аналитические выражения для средней скорости броуновского мотора только через низшие корреляционные функции. Цель данной статьи – получение этих корреляционных функций для марковских стохастических процессов общего вида.*

*Рассмотрено кинетическое уравнение Паули, описывающее кинетику системы, состоящей из  $N$  состояний, в терминах заданных констант скоростей переходов. Общее решение этого уравнения, выражающееся через собственные значения и функции матрицы скоростей переходов, конкретизировано для случаев дихотомных флуктуаций ( $N = 2$ ) и флуктуаций переходов из основного состояния в два симметричных возбужденных ( $N = 3$ ). Для изучения влияния вида корреляционных функций на среднюю скорость броуновского мотора рассмотрен управляющий пространственно гармонический сигнал, при котором средняя скорость мотора пропорциональна корреляционной функции второго порядка*

*Введение дополнительного состояния позволило получить колоколообразную частотную зависимость средней скорости мотора, максимум которой и ширина колокола легко регулируются константами скоростей переходов и коэффициентом диффузии, зависящим от температуры, размера частицы и вязкости среды. Дихотомный процесс, являющийся частным случаем рассмотренной модели, характеризуется наибольшими значениями средней скорости движения.*

*Трехуровневая модель предпочтительна, если требуется иметь более узкую ширину колоколообразной частотной зависимости.*

Ключевые слова: *стохастические флуктуационные процессы, диффузионный транспорт, броуновские моторы, кинетическое уравнение Паули, рэтчет эффект, высокотемпературное приближение.*

## **Введение**

Стохастические процессы в том или ином виде встречаются как в живой, так и в неживой природе, и описываются современными математическими методами [1-3]. Теория стохастических систем занимает ведущее место в теоретической физике, прежде всего потому, что поведение системы с бесконечным числом степеней свободы не может быть представлено однозначным детерминированным образом [4]. В последние десятилетия интерес к стохастическим процессам возрос за счет новых явлений в физике и химии, связанных с ролью флуктуаций и эффективному влиянию случайных сил на движение системы. Так, ставшие уже классическими задачи описания броуновского движения и поверхностной диффузии [5] сменились задачами о случайных блужданиях частиц в неупорядоченных средах [6] и возникновении направленного движения вследствие неравновесных флуктуаций [7-10]. В современной научной литературе задачи последнего типа относят к бурно развивающемуся направлению – броуновским моторам и рэтчетам.

В тех случаях, когда стохастические неравновесные процессы являются движущей силой броуновского мотора, описание направленного движения проводится наиболее просто в приближении малых изменений потенциальной энергии частицы на ее пространственном периоде и на характерных временных интервалах по сравнению с тепловой энергией. Это приближение разрабатывалось в работах [11,12] и было названо низкоэнергетическим или высокотемпературным, поскольку оно справедливо при относительно высоких температурах. Простота использования этого приближения состоит в том, что характеристики стохастического процесса входят в итоговые аналитические выражения для средней скорости броуновского мотора только через низшие корреляционные функции. Поэтому целью данной статьи было получение этих корреляционных функций для марковских стохастических процессов общего вида, описывающих кинетику системы, состоящей из  $N$  состояний, а также их использование в теории броуновских моторов. Последнее проиллюстрировано для случаев дихотомных флуктуаций ( $N = 2$ ) и флуктуаций, описывающих переходы из основного состояния в два симметричных возбужденных ( $N = 3$ ).

В следующих разделах будет получено решение кинетического уравнения Паули для общего случая  $N$  состояний, в которых может пребывать частица, и вычислены корреляционные функции первого, второго и третьего порядков. Далее в качестве примера будут приведены решение кинетического уравнения Паули и явный вид корреляционных функций для стохастического марковского дихотомного процесса и для модели трех состояний, в которой в дополнение к двум состояниям введено третье. Далее с помощью полученных корреляционных функций для  $N=3$  будет найдена частотная зависимость средней скорости мотора в высокотемпературном приближении для аддитивно-мультипликативной формы флуктуирующей периодической потенциальной энергии мотора.

## **Общее решение для условных вероятностей**

Кинетическое уравнение Паули является уравнением баланса, выражающим скорости изменений заселенностей состояний через скорости переходов между ними [1-3]:

$$\frac{d}{dt} \rho_n(t) = \sum_{n''} \gamma_{n''n} \rho_{n''}(t) - \rho_n(t) \sum_{n''} \gamma_{nn''} . \quad (1)$$

Здесь  $\rho_n(t)$  – вероятность пребывания частицы в состоянии  $n$ , первое слагаемое в правой части уравнения описывает вероятности приходов частицы из всех состояний  $n''$  в состояние  $n$ , а второе – вероятность ухода частицы из состояния  $n$  во все другие состояния  $n''$ . При этом, например, скорость перехода из состояния  $n''$  в состояние  $n$  пропорциональна вероятности заполнения состояния  $\rho_{n''}(t)$  с коэффициентом пропорциональности  $\gamma_{n''n}$ , называемым константой скорости перехода. Будем считать, что имеется  $N$  состояний, в которых может пребывать частица, так что  $n = 1, 2, \dots, N$  и имеет место равенство  $\sum_{n=1}^N \rho_n(t) = 1$ , являющееся условием нормировки на функцию  $\rho_n(t)$  и отражающее тот факт, что частица достоверно пребывает в одном из  $N$  состояний. В качестве начального условия можно потребовать, чтобы система находилась в состоянии  $n'$  при  $t = 0$ , то есть  $\rho_n(0) = \delta_{nn'}$  (где  $\delta_{nn'}$  – символ Кронекера, равный 1 при  $n = n'$  и 0 при  $n \neq n'$ ). Вероятность пребывания частицы в состоянии  $n$  в момент времени  $t$  при условии, что она в начальный момент времени  $t = 0$  пребывала в состоянии  $n'$ , называют условной вероятностью и обозначают через  $\rho_{nn'}(t)$  (второй индекс указывает на начальное состояние  $n'$ , то есть  $\rho_{nn'}(0) = \delta_{nn'}$ ).

Для упрощения записи кинетического уравнения Паули и нахождения его решений введем матрицу констант скоростей переходов

$$\Gamma_{nn''} = \delta_{nn''} \sum_{n'} \gamma_{nn'} - \gamma_{n''n} . \quad (2)$$

Тогда уравнение (1) для условных вероятностей  $\rho_{nn'}(t)$  принимает вид:

$$\frac{d}{dt} \rho_{nn'}(t) + \sum_{n''} \Gamma_{nn''} \rho_{n''n'}(t) = 0 . \quad (3)$$

Обратим внимание на то, что скорость изменения условных вероятностей со временем зависит от тех же вероятностей в тот же самый момент времени, то есть будущее зависит от настоящего, но не от прошлого. Это означает, что кинетическое уравнение Паули описывает Марковские процессы. Чтобы это уравнение описывало также фундаментальное свойство любой замкнутой системы стремиться к термодинамическому равновесию с течением времени, необходимо наложить дополнительное условие на константы скоростей переходов  $\gamma_{n''n}$  или соответствующую им матрицу  $\Gamma_{nn''}$ . Это условие называется условием детального баланса и формулируется следующим образом [1-3]. Обозначим равновесные вероятности заполнения состояний  $n$  через  $\rho_n^{(0)}$ , они не зависят от времени и начального состояния системы. Поскольку равновесные вероятности должны удовлетворять уравнению (1) (или уравнению (3)), то должно выполняться равенство  $\sum_{n''} (\gamma_{n''n} \rho_{n''}^{(0)} - \gamma_{nn''} \rho_n^{(0)}) = 0$ . В силу независимости равновесного состояния от кинетических параметров, описывающих переход системы в это состояние, то есть независимости  $\rho_n^{(0)}$  от значений  $\gamma_{n''n}$ , последнее равенство следует удовлетворить для каждого слагаемого суммы по  $n''$ . Это требование и приводит к условию детального баланса, записываемому в двух эквивалентных формах:

$$\gamma_{n'n}\rho_n^{(0)} = \gamma_{nn'}\rho_{n'}^{(0)}, \quad \Gamma_{n'n}\rho_n^{(0)} = \Gamma_{nn'}\rho_{n'}^{(0)}. \quad (4)$$

Подчеркнем, что условию детального баланса удовлетворяют именно константы скоростей переходов (чтобы термодинамическое равновесие было возможно), а не равновесные функции распределений (вероятности заселенностей состояний).

Следуя подходу, предложенному в работах [1-3,13,14], решение системы дифференциальных уравнений (3) целесообразно искать с использованием собственных значений  $\Gamma_j$  и векторов  $C_{nj}$  матрицы констант скоростей переходов  $\Gamma_{nn'}$ , определенных уравнением

$$\sum_{n'} \Gamma_{nn'} C_{n'j} = \Gamma_j C_{nj}. \quad (5)$$

В силу условий (4) матрица  $\Gamma_{nn'}$  является несимметричной ( $\Gamma_{nn'} \neq \Gamma_{n'n}$  при  $n \neq n'$ ), что затрудняет анализ свойств ее собственных значений и векторов. Поэтому удобно ввести вспомогательную матрицу  $\tilde{\Gamma}_{nn'} = (\rho_n^{(0)})^{-1/2} \Gamma_{nn'} (\rho_{n'}^{(0)})^{1/2}$ , которая в силу условия детального баланса (4) является симметричной ( $\tilde{\Gamma}_{nn'} = \tilde{\Gamma}_{n'n}$ ). Вводя также и новые векторы  $\tilde{C}_{nj} = (\rho_n^{(0)})^{-1/2} C_{nj}$ , легко убедиться, что они являются собственными векторами матрицы  $\tilde{\Gamma}_{nn'}$  с теми же собственными значениями  $\Gamma_j$ , то есть справедливо равенство  $\sum_{n'} \tilde{\Gamma}_{nn'} \tilde{C}_{n'j} = \Gamma_j \tilde{C}_{nj}$ . Из него следует, что в силу симметричности матрицы  $\tilde{\Gamma}_{nn'}$  собственные значения  $\Gamma_j$  вещественны, а векторы  $\tilde{C}_{nj}$  ортогональны:

$$\sum_n \tilde{C}_{nj} \tilde{C}_{nj'}^* = \delta_{jj'}, \quad \sum_j \tilde{C}_{nj}^* \tilde{C}_{n'j} = \delta_{nn'}. \quad (6)$$

Тогда, используя связь векторов  $\tilde{C}_{nj}$  и  $C_{nj}$ , легко показать, что векторы  $C_{nj}$  унитарны с точностью до весовых множителей  $\rho_n^{(0)}$ :

$$\sum_n (\rho_n^{(0)})^{-1} C_{nj} C_{nj'}^* = \delta_{jj'}, \quad (\rho_{n'}^{(0)})^{-1} \sum_j C_{nj}^* C_{n'j} = \delta_{nn'}. \quad (7)$$

Будем искать решение уравнения (3) в виде суммы по состояниям  $j$ :

$$\rho_{nn'}(t) = (\rho_{n'}^{(0)})^{-1} \sum_j C_{nj} C_{n'j}^* \rho_j(t), \quad (8)$$

в которой подлежащие определению новые функции  $\rho_j(t)$  должны удовлетворять равенству  $\rho_j(0) = 1$ , выполнение которого необходимо для удовлетворения начального условия  $\rho_{nn'}(0) = \delta_{nn'}$ . Подстановка (8) в уравнение (3) и использование свойств (7) приводит к простому дифференциальному уравнению

$$\frac{d}{dt} \rho_j(t) + \Gamma_j \rho_j(t) = 0, \quad (9)$$

решение которого при учете начального условия  $\rho_j(0) = 1$  имеет вид:  $\rho_j(t) = \exp(-\Gamma_j t)$ . Поэтому условные вероятности  $\rho_{nn'}(t)$  могут быть записаны через собственные значения  $\Gamma_j$  и векторы  $C_{nj}$  как

$$\rho_{nn'}(t) = (\rho_n^{(0)})^{-1} \sum_j C_{nj} C_{n'j}^* \exp(-\Gamma_j t). \quad (10)$$

Для дальнейшего использования решения кинетического уравнения Паули в форме выражения (10) необходимо доказать, что собственные значения  $\Gamma_j$  могут принимать только неотрицательные значения. Для этого, используя свойства (7), представим  $\Gamma_j$  в виде двойной суммы  $\Gamma_j = \sum_{nn'} (\rho_n^{(0)})^{-1} \Gamma_{nn'} C_{nj}^* C_{n'j}$  и выразим  $\Gamma_{nn'}$  через  $\gamma_{nn'}$  посредством равенства (2). Тогда с использованием тождества (4) и проводя необходимые замены переменных суммирования приходим к соотношению:

$$\Gamma_j = \frac{1}{2} \sum_{nn'} \gamma_{nn'} \rho_n^{(0)} \left| \frac{C_{nj}}{\rho_n^{(0)}} - \frac{C_{n'j}}{\rho_{n'}^{(0)}} \right|^2 \geq 0, \quad (11)$$

из которого следует неотрицательность собственных значений  $\Gamma_j$ . Из соотношения (11) видно, что нулевое значение  $\Gamma_j$  должно характеризоваться собственными векторами  $C_{nj}$ , равными  $\rho_n^{(0)}$ . Будем считать, что такие собственные значения и векторы соответствуют  $j = 0$ , то есть

$$\Gamma_0 = 0, \quad C_{n0} = \rho_n^{(0)}. \quad (12)$$

К этим равенствам можно прийти и другим путем. Поскольку из уравнения (2) следует, что  $\sum_n \Gamma_{nn'} = 0$ , то имеют место равенства  $\sum_{nn'} \Gamma_{nn'} C_{n'j} = \Gamma_j \sum_n C_{nj} = 0$ . Предположим, что  $\Gamma_j \neq 0$  при всех  $j$ . Тогда  $\sum_n C_{nj} = 0$  при всех  $j$ . Но это значит, что, например,  $C_{1j} = -\sum_{n=2}^N C_{nj}$ , то есть строка  $C_1 = (C_{11}, \dots, C_{1N})$  может быть выражена через остальные  $N-1$  строки  $C_n = (C_{n1}, \dots, C_{nN})$  с  $n = 2, \dots, N$  и строки  $C_1, \dots, C_N$  являются линейно зависимыми. С другой стороны, известно, что собственные векторы матрицы  $\Gamma_{nn'}$  (строки  $C_1, \dots, C_N$ ) должны быть линейно независимыми. Полученное противоречие доказывает, что существует хотя бы одно собственное значение  $\Gamma_j$ , равное нулю. Пусть это значение соответствует  $j = 0$ . Поскольку  $\Gamma_0 = 0$ , то равенство  $\Gamma_0 \sum_n C_{n0} = 0$  будет удовлетворено и при  $\sum_n C_{n0} \neq 0$ , так что строки  $C_1, \dots, C_N$  линейно независимы, как и должно быть. Умножим обе стороны второго равенства в (7) на  $\rho_{n'}^{(0)}$  и просуммируем по  $n'$ :  $\sum_j C_{nj}^* \sum_{n'} C_{n'j} = \rho_n^{(0)}$ . Поскольку  $\sum_{n'} C_{n'j} = 0$  при  $j \neq 0$ , то  $C_{n0}^* \sum_{n'} C_{n'0} = \rho_n^{(0)}$ . Просуммировав последнее равенство по  $n$  и воспользовавшись условием нормировки  $\sum_n \rho_n^{(0)} = 1$ , приходим к соотношениям  $|\sum_n C_{n0}|^2 = 1$  и  $\sum_n C_{n0} = 1$ , а значит из того же равенства следует  $C_{n0}^* = \rho_n^{(0)}$  или  $C_{n0} = \rho_n^{(0)}$  в согласии с формулой (12). Учитывая, что  $\sum_n C_{n0} = 1$ , а  $\sum_n C_{nj} = 0$  при  $j \neq 0$ , имеем равенство  $\sum_n C_{nj} = \delta_{j0}$ .

Выделим в правой части уравнения (10) слагаемое с  $j=0$  и воспользуемся свойствами (12). Тогда решение кинетического уравнения Паули представимо в форме

$$\rho_{nn'}(t) = \rho_n^{(0)} + \left(\rho_n^{(0)}\right)^{-1} \sum_{j \neq 0} C_{nj} C_{n'j}^* \exp(-\Gamma_j t), \quad (13)$$

имеющей глубокий физический смысл: при достаточно больших временах  $t$  любая система, предоставленная сама себе (то есть без внешних воздействий), стремится к равновесному распределению  $\rho_n^{(0)}$ . Другое полезное тождество, справедливое для Марковских процессов и называемое уравнением Колмогорова-Чепмана [2], следует из решения (10) при учете ортонормированных условий (7) с весовыми множителями  $\rho_n^{(0)}$ :

$$\sum_{n'} \rho_{nn'}(t) \rho_{n'n''}(t') = \rho_{nn''}(t+t'). \quad (14)$$

### Вычисление корреляционных функций

Рассмотрим стохастическую функцию времени  $\sigma(t)$ , принимающую значения  $\sigma_n$  ( $n=1, \dots, N$ ) с вероятностями, описываемыми функциями времени  $\rho_{nn'}(t)$ , задающими вероятность реализации значения  $n$  в момент времени  $t$  при условии, что в начальный момент времени  $t=0$  имело место равенство  $\rho_{nn'}(0) = \delta_{nn'}$ . Для многих приложений необходимо вычислять корреляторы  $r$ -го порядка от функций дискретной переменной  $\sigma_n$ , определяемые соотношением [1-3]

$$K_r(t_1 - t_2, \dots, t_{r-1} - t_r) = \sum_{n_1 \dots n_r} \sigma_{n_1} \dots \sigma_{n_r} p_{n_1 n_2 \dots n_r}(t_1 | t_2 | \dots | t_r), \quad (15)$$

где  $p_{n_1 n_2 \dots n_r}(t_1 | t_2 | \dots | t_r)$  –  $r$ -точечная безусловная вероятность, равная вероятности найти систему в состояниях  $n_1, \dots, n_r$  соответственно в моменты времени  $t_1, \dots, t_r$ . Понижение порядка этой безусловной вероятности (от  $r$  к  $r-1$ ) осуществляется посредством рассмотренных в предыдущем разделе условных вероятностей с помощью соотношения:

$$p_{n_1 n_2 \dots n_r}(t_1 | t_2 | \dots | t_r)_{t_1 > t_2 > \dots > t_r} = \rho_{n_1 n_2}(t_1 - t_2) p_{n_2 \dots n_r}(t_2 | \dots | t_r), \quad p_n(t) = \rho_n^{(0)}. \quad (16)$$

Из этого соотношения следует, что среднее значение функции  $\sigma(t)$  (коррелятор первого порядка) не зависит от времени и определяется только равновесной функцией распределения:

$$\langle \sigma(t) \rangle = K_1(t) = \sum_n \sigma_n p_n(t) = \sum_n \sigma_n \rho_n^{(0)}, \quad (17)$$

а корреляционные функции второго и третьего порядков определяются соотношениями

$$\begin{aligned} K_2(t) &= \sum_{nn'} \sigma_n \sigma_{n'} p_{nn'}(t|0) = \sum_{nn'} \sigma_n \sigma_{n'} \rho_{nn'}(t) \rho_n^{(0)}, \\ K_3(t, t') &= \sum_{nn'n''} \sigma_n \sigma_{n'} \sigma_{n''} p_{nn'n''}(t+t' | t' | 0) = \sum_{nn'n''} \sigma_n \sigma_{n'} \sigma_{n''} \rho_{nn'}(t) \rho_{n'n''}(t') \rho_n^{(0)}. \end{aligned} \quad (18)$$

Подстановка в (18) явного выражения (10) для условных вероятностей  $\rho_{nn'}(t)$  приводит к результату:

$$K_2(t) = \sum_j |\tilde{\sigma}_j|^2 \exp(-\Gamma_j t), \quad K_3(t, t') = \sum_{jj'} \tilde{\sigma}_j \tilde{\sigma}_{j'}^* \tilde{\sigma}_{jj'} \exp(-\Gamma_j t - \Gamma_{j'} t'), \quad (19)$$

где

$$\tilde{\sigma}_j = \sum_n \sigma_n C_{nj}, \quad \tilde{\sigma}_{jj'} = \sum_n \sigma_n (\rho_n^{(0)})^{-1} C_{nj}^* C_{nj'}. \quad (20)$$

### Марковский дихотомный процесс

В качестве простой иллюстрации стохастического марковского процесса рассмотрим частный случай, в котором число состояний  $N$  равно двум и функция  $\sigma(t)$  принимает только два значения,  $+1$  и  $-1$  с константами скоростей переходов  $\gamma_{12} = \gamma_+$  и  $\gamma_{21} = \gamma_-$ . Матрица констант скоростей переходов запишется в виде:

$$\hat{\Gamma} = \begin{pmatrix} \gamma_+ & -\gamma_- \\ -\gamma_+ & \gamma_- \end{pmatrix}. \quad (21)$$

Её собственные значения и векторы (столбцы  $\hat{C}$ -матрицы) определяются соотношениями

$$\Gamma_0 = 0, \quad \Gamma_1 = \gamma_+ + \gamma_-, \\ \hat{C} = \frac{1}{\gamma_+ + \gamma_-} \begin{pmatrix} \gamma_- & \gamma_+ \\ -\sqrt{\gamma_+ \gamma_-} & \sqrt{\gamma_+ \gamma_-} \end{pmatrix}, \quad (22)$$

подстановка которых в (20) дает:

$$\tilde{\sigma}_0 = \frac{\gamma_- - \gamma_+}{\gamma_+ + \gamma_-}, \quad \tilde{\sigma}_1 = -\frac{2\sqrt{\gamma_+ \gamma_-}}{\gamma_+ + \gamma_-}, \quad \tilde{\sigma}_{jj'} = \begin{pmatrix} \tilde{\sigma}_0 & \tilde{\sigma}_1 \\ \tilde{\sigma}_1 & -\tilde{\sigma}_0 \end{pmatrix}. \quad (23)$$

Таким образом, решение кинетического уравнения Паули может быть представлено в следующей компактной форме:

$$\rho_{\sigma\sigma'}(t) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + e^{-\Gamma_1 t} \sigma\sigma' + [1 - e^{-\Gamma_1 t}] \tilde{\sigma}_0 \sigma \right\}, \quad \sigma, \sigma' = \pm 1. \quad (24)$$

Графики функций  $\rho_{\sigma\sigma'}(t)$  представлены на рис. 1.

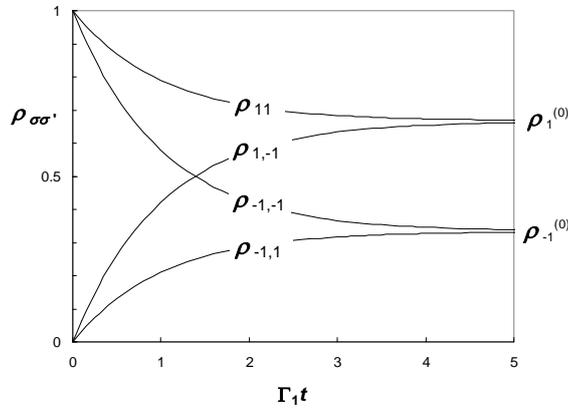
Диагональные матричные элементы убывают от начального единичного значения до равновесных распределений  $\rho_{\sigma\sigma}^{(0)}$ , тогда как недиагональные элементы растут до тех же равновесных значений. Эти и другие свойства условных вероятностей дихотомного процесса непосредственно следуют из выражения (24):

$$\rho_{\sigma\sigma'}(0) = \delta_{\sigma\sigma'}, \quad \rho_{\sigma\sigma'}(\infty) = \frac{1}{2} \{1 + \tilde{\sigma}_0 \sigma\} = \rho_{\sigma\sigma}^{(0)}, \\ \sum_{\sigma} \rho_{\sigma\sigma'}(t) = 1, \quad \sum_{\sigma'} \rho_{\sigma\sigma'}(t) \rho_{\sigma'\sigma''}(t') = \rho_{\sigma\sigma''}(t+t'). \quad (25)$$

Подставляя выражения (23) в (19), получаем корреляционные функции дихотомного процесса:

$$K_2(t) = \tilde{\sigma}_0^2 + \tilde{\sigma}_1^2 e^{-\Gamma_1 t}, \quad K_3(t, t') = \tilde{\sigma}_0 \left[ \tilde{\sigma}_0^2 + \tilde{\sigma}_1^2 (e^{-\Gamma_1 t} + e^{-\Gamma_1 t'} - e^{-\Gamma_1 (t+t')}) \right]. \quad (26)$$

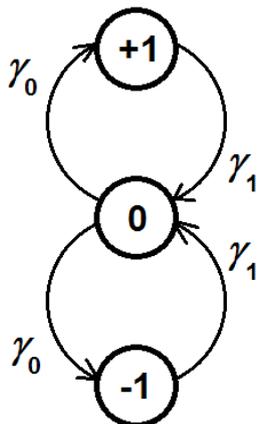
Обратим внимание, что в случае симметричного процесса, когда  $\gamma_+ = \gamma_-$  и  $\tilde{\sigma}_0 = 0$ , корреляционная функция третьего порядка обращается в ноль.



**Рис. 1.** Графики функций условных вероятностей  $\rho_{\sigma\sigma'}(t)$  для дихотомного марковского процесса, рассчитанные при  $\tilde{\sigma}_0 = 1/3$ .

### Модель трех состояний

В дополнение к двум состояниям дихотомной модели с  $\sigma = \pm 1$ , введем третье состояние с  $\sigma = 0$  и рассмотрим симметричные переходы между этими состояниями, представленные на рис. 2. Дополнительное состояние  $\sigma = 0$  можно рассматривать как основное, а состояния  $\sigma = \pm 1$  – как возбужденные, так что константа скорости перехода  $\gamma_0$  соответствует частоте возбуждения системы каким-либо внешним воздействием, а  $\gamma_1$  – частоте возврата системы в основное состояние. Поскольку скорости переходов из состояния  $\sigma = 0$  в возбужденные состояния  $\sigma = +1$  и  $\sigma = -1$  одинаковы, то переходы между состояниями  $\sigma = +1$  и  $\sigma = -1$  могут происходить только через состояние  $\sigma = 0$  с частотой, определяющейся параметром  $\gamma_1$ . Поэтому можно сказать, что параметр  $\gamma_1$  в рассматриваемой модели играет роль констант скоростей переходов  $\gamma_+ = \gamma_-$  дихотомной модели. В свою очередь, роль параметра  $\gamma_0$  вспомогательная: он должен быть достаточно большим, чтобы перевести систему в возбужденные состояния, но к переходам между последними не имеет отношения. Результаты количественного описания этой модели подтверждают этот вывод.



**Рис. 2.** Модель трех состояний, описывающая прямые и обратные переходы между основным состоянием  $\sigma = 0$  и двумя возбужденными  $\sigma = \pm 1$ .

Матрица констант скоростей переходов рассматриваемой модели имеет вид:

$$\hat{\Gamma} = \begin{pmatrix} \gamma_1 & -\gamma_0 & 0 \\ -\gamma_1 & 2\gamma_0 & -\gamma_1 \\ 0 & -\gamma_0 & \gamma_1 \end{pmatrix}. \quad (27)$$

Собственные значения и векторы (столбцы  $\hat{C}$ -матрицы) определяются соотношениями:

$$\begin{aligned} \Gamma_0 = 0, \quad \Gamma_1 = \gamma_1, \quad \Gamma_2 = \gamma_1 + 2\gamma_0, \\ \hat{C} = \begin{pmatrix} \rho_1^{(0)} & \sqrt{\rho_1^{(0)}/2} & \sqrt{\rho_0^{(0)}\rho_1^{(0)}/2} \\ \rho_0^{(0)} & 0 & -2\sqrt{\rho_0^{(0)}\rho_1^{(0)}/2} \\ \rho_1^{(0)} & -\sqrt{\rho_1^{(0)}/2} & \sqrt{\rho_0^{(0)}\rho_1^{(0)}/2} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (28)$$

в которых равновесные вероятности заполнения состояний  $\rho_\sigma^{(0)}$  равны:

$$\rho_1^{(0)} = \rho_{-1}^{(0)} = \frac{\gamma_0}{\gamma_1 + 2\gamma_0}, \quad \rho_0^{(0)} = \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + 2\gamma_0}. \quad (29)$$

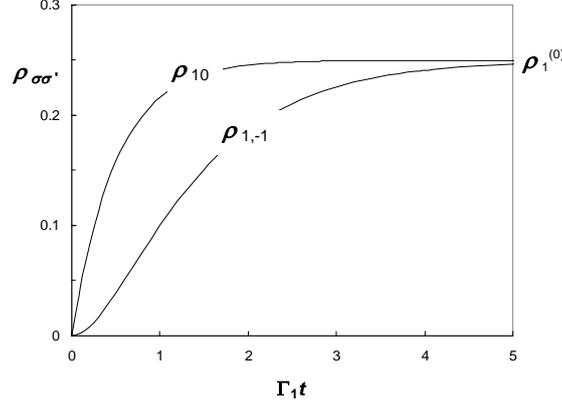
Искомые матричные элементы  $\rho_{\sigma\sigma'}(t)$  находятся с помощью соотношения (13), путем подстановки в него выражений (28). Лаконичная форма записи этих элементов может быть представлена так:

$$\begin{aligned} \rho_{\sigma\sigma'}(t) = \frac{1}{2}\sigma^2 + \left(1 - \frac{3}{2}\sigma^2\right)\rho_0^{(0)} + \frac{1}{2}\sigma\sigma'e^{-\Gamma_1 t} + \left(1 - \frac{3}{2}\sigma^2\right)\left(1 - \sigma'^2 - \rho_0^{(0)}\right)e^{-\Gamma_2 t}, \\ \sigma, \sigma' = 0, \pm 1. \end{aligned} \quad (30)$$

Легко проверить, что решение (30) удовлетворяет всем условиям, налагаемым на условные вероятности, а именно:

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma} \rho_{\sigma\sigma'}(t) = 1, \quad \rho_{\sigma\sigma'}(\infty) = \frac{1}{2}\sigma^2 + \left(1 - \frac{3}{2}\sigma^2\right)\rho_0^{(0)} = \rho_{\sigma}^{(0)}, \\ \rho_{\sigma\sigma'}(0) = (1 - \sigma^2)(1 - \sigma'^2) + \frac{1}{2}\sigma\sigma'(1 + \sigma\sigma') = \delta_{\sigma\sigma'}, \quad \sigma, \sigma' = 0, \pm 1. \end{aligned} \quad (31)$$

На рис. 3 представлены наиболее характерные временные зависимости условных вероятностей  $\rho_{10}(t)$  и  $\rho_{1,-1}(t)$ , задающих вероятности найти частицу в состоянии  $\sigma = 1$  при условии, что в начальный момент времени она находилась в состояниях  $\sigma = 0$  и  $\sigma = -1$ , соответственно. Поскольку попасть в состояние  $\sigma = 1$  из состояния  $\sigma = -1$  можно только побывав в состоянии  $\sigma = 0$ , условная вероятность  $\rho_{1,-1}(t)$  близка к нулю при малых  $t$  в отличие от  $\rho_{10}(t)$ , которая линейна по  $t$  в этой области и быстро выходит на насыщение при больших  $t$ .



**Рис. 3.** Графики функций условных вероятностей  $\rho_{\sigma\sigma'}(t)$  для модели трех состояний, рассчитанные при  $\gamma_1/\gamma_0 = 2$ .

Подстановка выражений (28) в (20) дает:

$$\tilde{\sigma}_j = C_{1j} - C_{-1,j} = \begin{cases} 0, & j = 0, 2, \\ \sqrt{2\rho_1^{(0)}}, & j = 1, \end{cases} \quad \tilde{\sigma}_{11} = 0. \quad (32)$$

Поэтому корреляционные функции в силу соотношений (19) описываются следующими выражениями:

$$K_2(t) = \frac{2\gamma_0}{\gamma_1 + 2\gamma_0} e^{-\Gamma_1 t}, \quad K_3(t, t') = 0. \quad (33)$$

Полученная корреляционная функция второго порядка  $K_2(t)$  будет использована ниже для расчета частотной зависимости средней скорости высокотемпературного броуновского мотора.

### Приложение к высокотемпературным броуновским моторам

В теории броуновских моторов с флуктуирующей периодической потенциальной энергией  $U(x, t)$  последняя обычно записывается в аддитивно-мультипликативной форме [15-17]

$$U(x, t) = u(x) + \sigma(t)w(x), \quad (34)$$

в которой  $u(x)$  и  $w(x)$  – периодические функции координаты, а  $\sigma(t)$  – стохастическая функция времени, абсолютные значения которой порядка единицы. В тех случаях, когда амплитуды изменения функций  $u(x)$  и  $w(x)$  много меньше тепловой энергии  $k_B T$  ( $k_B T$  – постоянная Больцмана,  $k_B T$  – абсолютная температура), говорят о высокотемпературных броуновских моторах, допускающих аналитическое описание их средней скорости движения [11,12,17]:

$$\langle v \rangle = \frac{i}{D\zeta^3} \sum_{\substack{qq'(\neq 0) \\ (q+q' \neq 0)}} k_q k_{q'} k_{q+q'} w_q w_{q'} \left[ u_{-q-q'} \Psi_2(Dk_q^2, Dk_{q'}^2) - Dk_q k_{q'} w_{-q-q'} \Psi_3(Dk_q^2, Dk_{q'}^2) \right]. \quad (35)$$

В этом выражении суммирование проводится по гармоникам  $q, q', u_q$  и  $w_q$  – Фурье компоненты периодических функций  $u(x)$  и  $w(x)$ ,  $k_q = 2\pi q/L$  – волновые векторы ( $q = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, L$  – пространственный период потенциальной энергии),

$$\Psi_2(a, b) = \frac{1}{a-b} \int_0^\infty d\tau K_2(\tau) (ae^{-a\tau} - be^{-b\tau}), \quad \Psi_3(a, b) = \int_0^\infty d\tau \int_0^\infty d\tau' K_3(\tau, \tau') e^{-a\tau - b\tau'}, \quad (36)$$

и

$$K_2(\tau) \equiv \langle \sigma(t)\sigma(t-\tau) \rangle, \quad K_3(\tau, \tau') \equiv \langle \sigma(t)\sigma(t-\tau)\sigma(t-\tau-\tau') \rangle \quad (37)$$

– корреляционные функции второго и третьего порядков.

Чтобы проследить влияние вида корреляционных функций (37) на среднюю скорость броуновского мотора, не отвлекаясь на анализ зависимостей этой величины от других параметров нефлуктуационной природы, ограничимся рассмотрением пространственно гармонического сигнала  $w(x) = w \cos 2\pi(x/L - \lambda_0)$  при котором  $w_q = (w/2)(e^{-2\pi i \lambda_0} \delta_{q,1} + e^{2\pi i \lambda_0} \delta_{q,-1})$  и формула (35) принимает упрощенный вид:

$$\langle v \rangle = k_1 D \tilde{\Psi}_2 \beta^3 w^2 \operatorname{Im} \{ u_2 e^{4\pi i \lambda_0} \}. \quad (38)$$

В этом выражении безразмерная функция

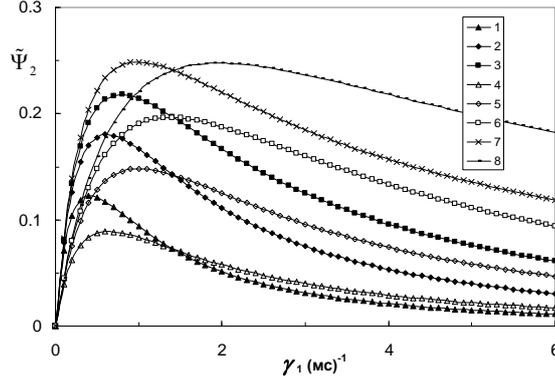
$$\tilde{\Psi}_2 \equiv D k_1^2 \Psi_2(D k_1^2, D k_1^2) \quad (39)$$

ответственна за характер временных флуктуаций. Важно, что выражение (38) содержит произведение функций  $\tilde{\Psi}_2$  и  $\beta^3 w^2 \operatorname{Im} \{ u_2 e^{4\pi i \lambda_0} \}$ , соответствующих вкладам в потенциальную энергию, которые определяют ее временную и пространственную зависимости. Таким образом, в случае пространственно гармонического сигнала временная и пространственная зависимости мультипликативны в выражении для средней скорости движения, и имеется возможность изучения вклада временной зависимости потенциальной энергии отдельно от пространственной.

Воспользуемся формулой (33) для корреляционной функции второго порядка, соответствующей случайным переходам из основного состояния в два симметричных возбужденных. Тогда зависимость средней скорости движения от констант скоростей переходов, выражающаяся посредством безразмерной функции (39), примет вид:

$$\tilde{\Psi}_2 = \frac{2a\gamma_0\gamma_1}{(2\gamma_0 + \gamma_1)(a + \gamma_1)^2}, \quad a = D k_1^2 = 4\pi^2 D / L^2. \quad (40)$$

На рис. 4 показана зависимость  $\tilde{\Psi}_2$  от константы скорости ухода системы в основное состояние  $\gamma_1$  при различных фиксированных значениях параметров  $\gamma_0$  и  $a$ . При  $\gamma_0 \rightarrow \infty$  выражение (40) дает результат  $\tilde{\Psi}_2 = a\gamma_1(a + \gamma_1)^{-2}$ , справедливый для дихотомного процесса с  $\gamma_1 = \Gamma_1$ . Заметим, что  $\tilde{\Psi}_2$  для трехуровневой модели с ростом  $\gamma_1$  убывает как  $\gamma_1^{-2}$  при  $\gamma_1 \gg \gamma_0, a$ , в то время как для модели двух состояний (дихотомный процесс) имеет место убывание по более медленному закону  $\gamma_1^{-1}$ . Поэтому трехуровневая модель является предпочтительной, если требуется иметь более узкий колокол частотной зависимости  $\tilde{\Psi}_2(\gamma_1)$ .



**Рис. 4.** Зависимость скорости броуновского мотора в единицах  $k_1 D \beta^3 w^2 \text{Im}\{u_2 e^{4\pi i \lambda_0}\}$  (см. формулу (38)) от константы скорости ухода системы в основное состояние  $\gamma_1$  трехуровневой модели при следующих значениях параметров:  $\gamma_0 = 0.3, 1, 3, \infty \text{ ms}^{-1}$  – кривые 1-4 при  $a = 1 \text{ ms}^{-1}$  и кривые 5-8 при  $a = 2 \text{ ms}^{-1}$ , соответственно.

Максимальные значения  $\tilde{\Psi}_2^{(\max)}$ , реализующиеся при  $\gamma_1 = \gamma_1^{(\max)}$ , определяются соотношениями:

$$\tilde{\Psi}_2^{(\max)} = \frac{4a}{\gamma_0} \left[ \left( 1 + \frac{4a}{\gamma_0} \right)^{3/2} - 1 + \frac{10a}{\gamma_0} + \frac{2a^2}{\gamma_0^2} \right]^{-1} \rightarrow \begin{cases} 1/4, & a \ll \gamma_0, \\ 2\gamma_0/a, & a \gg \gamma_0, \end{cases} \quad (41)$$

$$\gamma_1^{(\max)} = \frac{\gamma_0}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4a}{\gamma_0}} - 1 \right) \rightarrow \begin{cases} a, & a \ll \gamma_0, \\ \sqrt{a\gamma_0}, & a \gg \gamma_0. \end{cases}$$

Из этих соотношений следует, что дихотомный процесс, реализующийся при  $\gamma_0 \rightarrow \infty$ , характеризуется наибольшими значениями средней скорости движения. Заметим, что поскольку коэффициент диффузии  $D$  (и параметр  $a$  в соотношениях (40)) зависит от температуры, размера частицы и вязкости среды, то эти величины вместе с константами скоростей переходов  $\gamma_0$  и  $\gamma_1$  определяют частотную зависимость средней скорости броуновского мотора.

### Обсуждение и выводы

Рэтчет эффект возникает вследствие выпрямления неравновесных флуктуаций различной природы, приводящих к временным зависимостям потенциальной энергии взаимодействия частицы с окружающей средой и/или специально создаваемыми внешними воздействиями при нулевых средних силах, действующих на частицу. При этом потоки частиц возникают без действия макроскопических сил – все действующие силы – локальные и действуют на масштабах расстояний порядка одного периода потенциала. 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 действующих полей.

Если движение нанообъектов обусловлено рэтчет эффектом и описывается законами диффузионной динамики, то говорят о броуновских моторах, а в случае, когда рэтчет-эффект вызван воздействием на наночастицу лазерным излучением, вызывающим электронные переходы в ней и изменяющим ее характеристики (дипольный и высшие моменты, поляризуемость, и другие) – о броуновских фотомоторах. Например, в случае

фотомоторов, рассмотренных в [15], движущая сила возникает только тогда, когда нанообъект приобретает дипольный момент, а это происходит при поглощении фотона. При этом длительность, скважность, длину волны и интенсивность лазерного излучения можно регулировать, что дает много управляющих степеней свободы.

В данной статье проведено марковское описание кинетики системы, состоящей из  $N$  состояний, на основе которого получены низшие корреляционные функции, ответственные за возникновение направленного движения высокотемпературных броуновских моторов. В отличие от широко распространенных результатов с дихотомными флуктуациями потенциальной энергии ( $N=2$ ) были рассмотрены флуктуации, вызванные переходами из основного состояния в два симметричных возбужденных ( $N=3$ ). В случае фотомотора на основе наноцилиндра, рассмотренного в [15], такие переходы будут соответствовать фотовозбужденным переходам электрона на оба торца наноцилиндра, в результате чего возникающие дипольные моменты будут иметь противоположные направления. Эта ситуация реалистичнее дихотомного описания, при котором переходы электрона могли происходить только на один торец наноцилиндра, содержащего примесные энергетические уровни.

Для простоты описания в данной статье рассматривался пространственно гармонический сигнал, управление которым сводилось к пропорциональности средней скорости мотора корреляционной функции второго порядка. Введение дополнительного состояния, переходы из которого в два возбужденных состояния обеспечивают флуктуации потенциальной энергии наночастицы, позволило получить колоколообразную частотную зависимость средней скорости мотора, максимум которой и ширина колокола легко регулируются константами скоростей переходов, а также коэффициентом диффузии, зависящим от температуры, размера частицы и вязкости среды.

Работа поддержана грантами БРФФИ (Ф18Р-022) и РФФИ (18-57-00003; 18-29-02012-мк).

## Литература

1. *Гарднер К.В.* Стохастические методы в естественных науках. – Москва: Мир. – 1986. – 538 с.
2. *Ван Кампен Н.Г.* Стохастические процессы в физике и химии. – Москва: Высшая школа. – 1990. – 376 с.
3. *Гилевский С.В.* Стохастические процессы и системы. Учеб. пособие для студентов фак. радиофизики и электроники. – Минск: БГУ. – 2004. – 112 с.
4. *Олемской А.И.* Теория стохастических систем с сингулярным мультипликативным шумом // УФН. – 1998. – № 168. – С. 287–321.
5. *Розенбаум В.М.* Броуновское движение и поверхностная диффузия. Броуновские моторы // Физика и химия поверхности. Книга 1. Физика поверхности (в двух томах) / Под ред. Картеля Н.Т. и Лобанова В.В. – Киев: Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины; ООО «Интерсервис». – 2015. – Том 2, ч. VI, глава 23, 24. – С. 806–841.
6. *Shkilev V.P., Lobanov V.V.* Функция распределения траектории частицы, совершающей случайное блуждание // Поверхность. – 2016. – Вып. 8(23). – С. 8–72.
7. *Reimann P.* Brownian Motors: Noisy Transport far from Equilibrium // Phys. Rep. – 2002. – V. 361. – P. 57–265.
8. *Hänggi P., Marchesoni F.* Artificial Brownian motors: Controlling transport on the nanoscale // Rev. Mod. Phys. – 2009. – № 81. – P. 387.
9. *Schadschneider A., Chowdhury D., Nishinari, K.* Stochastic Transport in Complex Systems: From Molecules to Vehicles. Elsevier Science B. V. – Amsterdam. – 2010.

10. *Cubero D., Renzoni F.* *Brownian Ratchets: From Statistical Physics to Bio and Nanomotors.* – Cambridge University Press. – 2016.
11. *Розенбаум В. М.* Высокотемпературные броуновские моторы: детерминистические и стохастические флуктуации периодического потенциала // Письма в ЖЭТФ – 2008. – Т. 88, № 5. – С. 391–395.
12. *Розенбаум В. М.* Броуновские моторы в низкоэнергетическом приближении: классификация и свойства // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – Т. 137, № 4. – С. 740–745.
13. *Rozenbaum V. M.* Markov approximation for Green's functions of molecular subsystems in the condensed phase Письма в ЖЭТФ. – 1992. – Т. 102. – P. 1381.
14. *Rozenbaum V. M., Vovchenko O. Ye., Korochkova T. Ye.* Brownian dipole rotator in alternating electric field // *Phys. Rev. E.* – 2008. – V. 77. – P. 061111.
15. *Rozenbaum V. M., Dekhtyar M. L., Lin S. H., and Trakhtenberg L. I.* Photoinduced diffusion molecular transport // *J. Chem. Phys.* – 2016. – V. 145. – P. 064110.
16. *Rozenbaum V. M., Shapochkina I. V., Lin S. H., Trakhtenberg L. I.* A theory of slightly fluctuating ratchets // Письма в ЖЭТФ. – 2017. – V. 105, № 8. – P. 521-522.
17. *Rozenbaum V. M., Shapochkina I. V., Teranishi Y., Trakhtenberg L. I.* Symmetry of pulsating ratchets // Письма в ЖЭТФ. – 2018. – V. 107, № 8. – P. 525–531.

## References

1. Gardiner C.R. *Handbook of Stochastic Methods.* 2<sup>nd</sup> ed. (Berlin: Springer, 1985). [in Russian].
2. Van Kampen N.G. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry.* (Moscow: High school, 1990). [in Russian].
3. Gilevskiy S.V. *Stochastic processes and systems.* Textbook for students radiophysics and electronics faculty. (Minsk: Belorusskiy Universitet, 2004). [in Russian].
4. Olemskoy A.I. Theory of Stochastic Systems with Singular Multiplicative Noise. *Uspehi fizicheskikh nauk.* 1998. **168**: 287. [in Russian].
5. Rosenbaum V.M. *Brownian motion and surface diffusion.* In the book "Physics and chemistry of the surface." Book 1. Physics of the surface. V. 2. (Part VI, Chapter 23): 806. (Kiev: Interservis, 2015). [in Russian].
6. Shkilev V.P., Lobanov V.V. The distribution function of the trajectory of a particle performing a random walk. *Surface.* 2016. **8**(23): 8. [in Russian].
7. Reimann P. Brownian Motors: Noisy Transport far from Equilibrium. *Phys. Rep.* 2002. **361**: 57.
8. Hänggi P., Marchesoni F. Artificial Brownian motors: Controlling transport on the nanoscale. *Rev. Mod. Phys.* 2009. **81**: 387.
9. Schadschneider A., Chowdhury D., Nishinari K. *Stochastic Transport in Complex Systems: From Molecules to Vehicles.* (Amsterdam: Elsevier Science, 2010).
10. *Cubero D., Renzoni F.* *Brownian Ratchets: From Statistical Physics to Bio and Nanomotors.* (Cambridge University Press. 2016).
11. *Rozenbaum V.M.* High-temperature Brownian motors: deterministic and stochastic fluctuations of a periodic potential. *JETP Lett.* 2008. **88**(5): 391. [in Russian].
12. *Rozenbaum V.M.,* Brown motors in the low-energy approximation: classification and properties. *JETP Lett.* 2010. **110**(4): 653. [in Russian].
13. *Rozenbaum V.M.* Markov approximation for Green's functions of molecular subsystems in the condensed phase. *JETP Lett.* 1992. **75**: 748.
14. *Rozenbaum V.M., Vovchenko O.Ye., Korochkova T.Ye.* Brownian dipole rotator in alternating electric field. *Phys. Rev. E.* 2008. **77**: 061111.
15. *Rozenbaum V.M., Dekhtyar M.L., Lin S.H., Trakhtenberg L.I.* Photoinduced diffusion molecular transport. *J. Chem. Phys.* 2016. **145**: 064110.

16. Rozenbaum V.M., Shapochkina I.V., Lin S.H., Trakhtenberg L.I. A theory of slightly fluctuating ratchets. *JETP Lett.* 2017. **105**(8): 521.
17. Rozenbaum V.M., Shapochkina I.V., Teranishi Y., Trakhtenberg L.I. Symmetry of pulsating ratchets. *JETP Lett.* 2018. **107**(8): 525.

## **ЗАГАЛЬНИЙ РОЗВ'ЯЗОК КІНЕТИЧНОГО РІВНЯННЯ ПАУЛІ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ ДО ДИФУЗІЙНОГО ТРАНСПОРТУ**

**Т. Є. Корочкова<sup>1</sup>, Н. Г. Шкода,<sup>1</sup> В. М. Розенбаум,<sup>1</sup> Ю. А. Камиш,<sup>2</sup> І. В. Шапочкіна,<sup>2</sup>  
М. І. Ікім,<sup>3</sup> Г. Н. Герасимов,<sup>3</sup> В. Ф. Громов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164, Україна*

<sup>2</sup> *Фізичний факультет, Білоруський державний університет, проспект  
Незалежності, 4, Мінськ 220050, Білорусія*

<sup>3</sup> *Інститут хімічної фізики ім. Н.Н. Семьонова РАН, вул. Косигіна, 4,  
Москва 119991, Росія; Державний науковий центр, Науково-дослідний фізико-  
хімічний інститут ім. Л.Я. Карпова, Москва, 105064, Росія*

*Стохастичні нерівноважні процеси можуть виконувати роль рушійної сили броунівського мотора. У цьому випадку найбільш простий опис виникаючого направлено руху проводиться в наближенні малих змін потенціальної енергії частинки у порівнянні з тепловою енергією (високотемпературне або низькоенергетичне наближення). В цьому наближенні характеристики стохастичного процесу входять в кінцеві аналітичні вирази для середньої швидкості броунівського мотора тільки через нижчі кореляційні функції. Мета даної статті - отримання цих кореляційних функцій для марковських стохастичних процесів загального вигляду.*

*Розглянуто кінетичне рівняння Паулі, що описує кінетику системи, яка складається з  $N$  станів, в термінах заданих констант швидкостей переходів. Загальний розв'язок цього рівняння, який виражається через власні значення і функції матриці швидкостей переходів, конкретизовано для випадків дихотомних флуктуацій ( $N = 2$ ) і флуктуацій переходів з основного стану в два симетричних збуджених ( $N = 3$ ). Для вивчення впливу вигляду кореляційних функцій на середню швидкість броунівського мотора розглянуто керуючий просторово гармонійний сигнал, при якому середня швидкість мотора пропорційна кореляційній функції другого порядку.*

*Введення додаткового стану дозволило отримати колоколоподібну частотну залежність середньої швидкості мотора, максимум якої і ширина колоколу легко регулюються константами швидкостей переходів і коефіцієнтом дифузії, що залежать від температури, розміру частинки і в'язкості середовища. Дихотомний процес, який є окремим випадком розглянутої моделі, характеризується найбільшими значеннями середньої швидкості руху. Тривірнева модель переважніша, якщо потрібно мати більш вузьку ширину колоколоподібної частотної залежності.*

**Ключові слова:** *стохастичні флуктуаційні процеси, дифузійний транспорт, броунівські мотори, кінетичне рівняння Паулі, ретчет ефект, високотемпературне наближення.*

# GENERAL SOLUTION OF PAULI MASTER EQUATION AND APPLICATIONS TO DIFFUSIVE TRANSPORT

T.Ye. Korochkova,<sup>1</sup> N.G. Shkoda,<sup>1</sup> V.M. Rozenbaum,<sup>1</sup> Yu.A. Kamysh,<sup>2</sup> I.V. Shapochkina<sup>2</sup>,  
M.I. Ikim,<sup>3</sup> G.N. Gerasimov,<sup>3</sup> V.F. Gromov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
Generala Naumova str. 17, Kiev 03164, Ukraine*

<sup>2</sup>*Department of Physics, Belarusian State University, Prospekt Nezavisimosti 4,  
Minsk 220050, Belarus*

<sup>3</sup>*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Kosygin  
Street 4, Moscow 119991, Russia; State Scientific Center, Russian Federation,  
Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow 105064, Russia*

*Stochastic non-equilibrium processes can serve as a driving force for a Brownian motor. In this case, the simplest description of an induced directional motion is carried out under the approximation of small changes in potential energy of a particle compared to the thermal energy (the high-temperature or low-energy approximation). Within this approximation, characteristics of the stochastic process are included into the final analytical expressions for the average velocity of a Brownian motor only through lower correlation functions. The purpose of this article is to obtain these correlation functions for Markov stochastic processes of a general form.*

*The Pauli master equation has been considered, which describes the kinetics of an  $N$  states system in terms of given transition rate constants. The general solution of this equation, expressed in terms of the eigenvalues and eigenfunctions of the transition rate matrix, has been specified for the cases of dichotomous fluctuations ( $N = 2$ ) and fluctuations of transitions from the ground state into two symmetric excited ones ( $N = 3$ ). To study the influence of a type of a correlation function on the average velocity of a Brownian motor, a spatially harmonic controlled signal is considered, with which the average motor velocity is proportional to the second-order correlation function.*

*The introduction of the additional state allowed us to obtain a bell-shaped frequency dependence of the average motor velocity, with the maximum and the width of the bell easily controllable by the transition rate constants and with the diffusion coefficient which depends on temperature, a particle size, and medium viscosity. Dichotomous process, which is a particular case of the model considered, is characterized by the highest values of the average velocity. A three-level model is preferable in case of a narrower width of the bell-shaped frequency dependence is required.*

**Key words:** *stochastic fluctuation processes, diffusive transport, Brownian motors, Pauli master equation, ratchet effect, high-temperature approximation.*