分子尺度不对称体系中热噪声引发的单向输运*

孔令伟^{1,2} 万荣正^{1,†} 方海平¹ (1 中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800) (2 中国科学院大学 北京 100080)

Biased transportation in molecular-scale asymmetric systems induced by thermal noise

KONG Ling-Wei^{1,2} WAN Rong-Zheng^{1,†} FANG Hai-Ping¹ (1 Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China) (2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

摘 要 不对称体系中的单向输运现象广泛存在于自然界中,宏观理论认为,体系 的空间反演不对称性和有一定自相关时间的外加振动是引发单向运动的两个必要条件,因而 一般认为,在分子尺度的不对称体系中,仅有热噪声也还是不会引发单向运动的。随着实验 技术和计算手段的发展,有迹象表明,在分子尺度的不对称体系中,即使没有外加振动也会 有单向运动产生。文章介绍在分子尺度由体系热噪声引发的不对称体系中,单向输运的理论 进展,以及产生这种单向输运的条件。

关键词 棘轮,朗之万方程,热噪声,自相关时间

Abstract Biased transportation in asymmetric systems widely exist in nature. The macro-scale theory indicates that breaking of the spatial inversion symmetry and external fluctuations with a certain auto-correlation time are two requirements for biased transportation. Thus, it is generally believed that thermal noise alone cannot induce biased transportation in molecular-scale asymmetric systems. With the development of experimental technology and simulation methods, biased transportation has been observed in these systems even without external fluctuations. This article describes some recent theoretical research on biased transportation induced by thermal noise in molecular-scale asymmetric systems, and the necessary conditions.

Keywords ratchet, Langevin equation, thermal noise, auto-correlation time

1 引 言

从环境热运动中获取能量一直是人类的梦想。早在1912年,Smoluchowski就提出了一个思想实验^[1],Feynman详细讨论并扩展了这个思想实验^[2]。这个思想实验装置如图1所示,假设右边的 桨片小到可以被分子热运动所推动,左部的棘轮 与掣爪的制约使得体系只能沿图中的箭头方向旋转,而这个特定方向的旋转能够提升图1中间的 负载做功。似乎这一思想实验装置能从单一热环 境中汲取能量并产生有用功,但深入的分析表 明,在右边的桨片能够对分子撞击做出反应的同 时,左边的掣爪也会受到分子热运动的影响,从 而不能有效制约棘轮的旋转方向,这正是这一装 置无法在单一热源中持续输出有用功的关键所在。

基于上述这个思想实验的研究并未停止,后

2014-06-05收到

† email: wanrongzheng@sinap.ac.cn DOI: 10.7693/wl20140703

^{*}国家自然科学基金(批准号: 11175230)资助项目

续的研究表明,当一个空间或动力学不对称的体 系耦合一个外加的有一定自相关时间的随机扰动 时,体系中就会有持续的单向运动产生³³。一些 介观尺度的实验也验证了这一效应的存在。例 如, F. Müller 等将一些直径1 µm 的具有不对称结 构的硅管排列成膜,并置于含有大量直径小于1 um 的悬浮颗粒的液体中,当在液体上外加一个对称 周期性震动后,在硅管中可观察到单向的颗粒流 动^[4]。由于在宏观和介观理论上,热运动一般被 作为不具有自相关的白噪声处理,所以在宏观和 介观尺度上认为,仅有热噪声是不会在不对称体 系中引发单向流的。一般认为,在分子尺度的不 对称体系中,同样在没有外加扰动时也是不会产 生单向运动的。随着实验手段的进步,人们也一 直努力从实验上验证在分子尺度时,如图1这样 的 Smoluchowski—Feynman 棘轮是否真的能把热 运动转化为有效的输出。1997年, Kelly等设计 了一个具有3个叶片的分子,这一分子顺时针和 逆时针转动的阻尼是不一样的,在热运动下,这 个分子能够自动转起来。实验上,他们确实看到 了体系有120°的转动^[5],由于在热噪声环境下, 分子会变形,体系不能持续保持其不对称的状 态,分子也就不会持续转动,所以并不违反热力 学第二定律⁶⁶。同时,在最近的一些分子动力学 模拟中,也发现在动力学不对称的体系中会产生 单向流,比如在2007年,我们在参考蛋白水通道 电荷分布所设计的纳米水泵中,发现了单向水流¹⁷¹, 2009年,我们在对完全对称的碳纳米管进行模拟 时发现,管内的水分子会自发形成与水分子偶极 方向一致的单向流¹⁸; Aluru 等人在碳纳米管内加 均匀电场后发现与电场方向一致的单向水流¹⁹。 在以上这些分子动力学体系中,除了热运动外并 没有额外驱动,外加静电场只引发了体系的不对 称性,并不会对水分子这样的偶极子持续做功。 因而在分子尺度上,实验和分子动力学模拟都显 示了与宏观的理论不同的结果,即分子尺度的不 对称体系在热运动下是有可能形成单向运动的。 对于这些分子尺度的单向运动,国际上还是有很 大的争议^[10-12],因为根据传统的宏观理论,在这



样的不对称体系中,没有外加扰动时不应该存在 单向运动。最近理论方面的研究发现,由于分子 尺度热噪声的自相关时间不可忽略,使得分子尺 度上热噪声其实是一种有色噪声,这样一种有色 噪声配合空间不对称的体系就有可能产生单向输 运。本文将介绍在分子尺度的不对称体系中,由 热噪声引发的单向运动方面最新的理论进展,并 讨论产生这种单向流的其他条件。由于在生物分 子的传输过程和各种生物通道中普遍存在空间不 对称性,这种由环境有色热噪声引起的单向输运 有可能成为分子尺度下输运现象的一种特殊机制。

2 宏观和介观下关于棘轮的理论

首先我们回顾一下宏观和介观下的理论。粒 子在热环境中每一时刻都会受到大量分子从各个 方向的随机碰撞。粒子所受碰撞的效果可以等效 于两种作用:一为正比于其速度的阻尼力,是一 种平均效应;另一为热噪声,是一种涨落效应。 在宏观与介观情形下,粒子的尺度远大于周围分 子的尺度,它所受到的每次随机碰撞的持续时间 与宏观时间尺度相比可以忽略不计,使得热噪 声的自相关时间长度可近似认为是零,即描述 热噪声的随机过程可近似看作是一个强马尔科 夫过程。因而在宏观和介观理论中,这些随机 碰撞产生的热噪声通常都被当作高斯白噪声处 理。此时,粒子的运动方程由下面的朗之万方程 描述: $m\ddot{x}(t) = -V'(x) - \eta \dot{x}(t) + \xi(t) + f(t)$, (1) 其中*m*为布朗粒子质量, *V*(*x*)为反映体系空间不 对称性的一维周期性非对称势场, η 为阻尼系 数, *f*(*t*)为外驱动力, 我们一般要求它是无偏向 的, 即 $\langle f(t) \rangle = 0$ 。 $\xi(t)$ 为热噪声, 满足 $\langle \xi(t) \rangle = 0$, 同时由于它与阻尼同源于分子的碰撞, 它们之 间满足涨落耗散定理^[13-15], 因而可以得到如下 关系:

 $\langle \xi(t)\xi(t')\rangle = 2\eta k_{\rm B}T\delta(t-t')$, (2)

其中 k_B为玻尔兹曼系数,T为体系温度。

对于符合过阻尼条件的粒子运动,即惯性项 相对于阻尼项可以忽略,朗之万方程可简化为

$$\eta \dot{x}(t) = -V'(x) + \xi(t) + f(t) .$$
(3)

由该式我们可以计算粒子运动速度的系综平均 $\langle \dot{x} \rangle$,并根据其值来判定体系是否产生单向运动。 对宏观和介观体系,计算表明,当f(t)为零,即不 存在外驱动力时,即使V(x)是空间不对称的周期 势,但由于 $\xi(t)$ 是白噪声,故可得 $\langle \dot{x} \rangle = 0^{[3]}$ 。也就 是说,在宏观情况下,即使体系存在空间不对 称,单靠热噪声也还是不足以引发粒子单向运动 的。只有当外加驱动f(t)的自关联时间长度不为 零,即外驱动力为有色噪声或周期驱动时,体系 内才可能有单向运动产生^[16–21]。

当从宏观过渡到分子尺度时,通常认为这一 结论依然有效,即分子尺度的不对称体系中仅有 热噪声也不能引起单向运动。但实际上我们会发 现,到了分子尺度时,这些宏观理论中的一些近 似变得不再合适,从而导致分子尺度下表现出与 宏观不同的一些特性。

3 分子尺度体系中的热噪声

在分子尺度的输运中,热噪声在不同尺度下 处理方法的不同是一个关键。宏观和介观下热噪 声可以当作高斯白噪声处理。到了分子尺度,粒 子的尺度和介质分子的尺度可比拟,粒子受到的 每次随机碰撞的持续时间已不可忽略,此时两个 相近时刻的碰撞效果之间就可能有一定的关联。运 用能量均分定理,室温下原子的平均速度在100 m/s 量级,联系到液体中粒子的平均自由程,则液体 中两次碰撞间的时间间隔约为10—100 ps 左右, 这与Magnasco等人所猜测的热扰动的时间尺度应 该小于100 ps 的论述^[18]一致。因而在分子尺度, 热噪声已经不适合被简单地当作白噪声处理。

由于上述原因,当我们在纳米尺度及其相应的时间尺度上考虑粒子的运动状况时,必须考虑 热噪声的时间关联并将其作为有色噪声处理。我 们运用分子动力学模拟(MD)方法,计算了室温下 的水中热噪声的自相关函数 $\frac{\langle \xi(t)\xi(s) \rangle}{\langle \xi(t)\xi(t) \rangle}$ (见图2(a)),

其中 ξ(t) 是 t 时刻的噪声, ξ(s) 是 t 时刻之后的 s 时 刻的噪声。从图中可以看到,常温下水中热噪声 的自相关时间(自相关函数为0所需要的时间)约为 10 ps 左右。在分子动力学模拟中,各种温度耦合 的方法被用来维持体系的温度恒定,于是就产生 了热噪声的这一自相关时间是否是由于温度耦合 方法引入的疑问。通过采用不同的温度耦合方法 以及不同的温度耦合参数进行模拟发现,热噪声 的这一自相关时间并不随分子动力学模拟中一系 列温度耦合的方法以及温度耦合参数的改变而改 变,而只随体系温度的变化而变化^[23]。因而我们 可以认为,热噪声的这一自相关时间是内禀的, 并不是由计算方法引入的。

此时,上面提到的(1)式中的热噪声 ξ(t) 不再 是高斯白噪声,而应该是有一定自相关时间的有 色噪声,首先它需要符合如下条件:

$$\langle \xi(t) \rangle = 0,$$

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 0 (\uplus | t - t' | > \tau 时) ,$$
(4)

其中 τ 代表了一次碰撞的持续时间, $\xi(t')$ 为随机噪 声。我们可以将每次碰撞的持续时间取为随机数 τ_i ,而这些随机数的平均值 $\langle \tau_i \rangle = \Delta T$ 则表征了热噪 声的自相关时间。在每一次持续时间 τ_i 中,我们 构建一个如下形式的随机噪声:

$$\xi(t') = \sqrt{2\eta k_{\rm B}T} \,\xi_0 \sin\!\left(\frac{\pi t'}{\tau_i}\right) \,(0 < t' < \tau_i), \qquad (5)$$

其中 ξ_0 是高斯分布的随机数。这种形式的随机噪 声在 $\Delta T = 10$ ps 时的自相关函数(图 2(b))与分子动 力学模拟给出常温下水中热噪声的自相关函数 (图 2(a))比较相似。在我 们接下来的计算中,将 会采用这样的噪声模型。

4 分子尺度下热噪 声引发的单向运动

既然分子尺度体系 中热噪声已有一定的自 相关时间,我们接下来 就要讨论一下这样的热 噪声能否在空间不对称



 $\langle \varepsilon \psi \varepsilon \psi \rangle$ 300 K水中热噪声的自相关函数,(b)我们所构建的随机噪声在 $\Delta T = 10 \text{ ps}$ 时的自相关函数

体系中引发粒子的单向运动,以及这样的单向运 动产生的条件。

我们选取一个简单的周期性锯齿势作为空间 不对称势模型,即

$$V(x+L) = V(x) = \begin{cases} \frac{3x}{2L}V_0 & 0 \le x \le \frac{2L}{3}, \\ \frac{3}{L}(L-x)V_0 & \frac{2L}{3} \le x \le L, \end{cases}$$
(6)

其中*V*(*x*)是一个沿*x*方向的一维周期性势,*L*为势场的周期,*V*₀为势场的极大值,其局部图像如图3所示。

体系中粒子的运动由下面的朗之万方程描述:

 $m\ddot{x}(t) = -V'(x) - \eta\dot{x}(t) + \xi(t)$. (7) (7)式不同于(1)式和(2)式的地方在于,首先外驱动 力f(t)=0,且 $\xi(t)$ 不再是白噪声,而是如(4)式和(5) 式所描述的色噪声。(5)式,(6)式和(7)式涉及到很 多参数。不失一般性,我们选取势场的周期*L*=2 nm, 势场的极大值 $V_0 = 2k_{\rm B}T \approx 0.28 \times 10^{-20}$ J,粒子质量 $m = 3.73 \times 10^{-26}$ kg,粘滞系数 $\eta = 1.85 \times 10^{-15}$ kg/s,通 过计算,我们可以得出如图4(a),(b)所示的结果。

从图 4(a)中可以看出,随着时间关联长度的 增加,粒子的平均速度 v也在增加,并最终会达 到饱和,这个结果说明,分子尺度的热噪声结合 体系的空间不对称性是足以引发单向输运的。图 4(b)则表明,当时间关联从零开始慢慢增大时, 有一个临界时间 ΔT_c 的存在,当噪声的自相关时 间 $\Delta T < \Delta T_c$ 时,粒子几乎没有定向运动,而当 $\Delta T > \Delta T_c$ 时,粒子开始有了定向运动。从图 4(b)



可以看出,临界时间 ΔT_c 约为10 ps,与分子动力 学模拟所得到的热噪声的自相关时间相符合。为 了研究自相关时间尺度与体系空间尺度的关系, 我们保持其他参数不变而改变势场周期*L*的取值, 并计算临界时间 ΔT_c 随*L*的变化,结果如图4(c)所 示,可以看到,当*L*在0.7—10 nm范围内时,临界 时间 ΔT_c 与势场周期*L*基本呈线性正相关。

为了更进一步研究热噪声的作用,我们可以将 热噪声采用不同的数学形式,然后进行对比。首 先我们选择正弦函数形式,即 $\xi(t) = A \sin\left(\frac{2\pi t}{\Delta T}\right)$, 分别令噪声强度 A 和自相关时间 ΔT 保持恒定, 计算粒子平均速度 \bar{v} 随另一个参数的变化,得到 如图 5 所示的结果。

图 5(a)显示,当选取正弦形式的热噪声时, 临界时间关联长度大大增加了,直到 ΔT 大于 180 ps时,平均速度才开始从零稳定增加,在此



图4 (a)粒子平均速度 \overline{v} 随热噪声时间关联长度 ΔT 的变化曲线; (b)0—20 ps时图(a)的 局部放大图; (c)对于不同的不对称势周期L,临界热噪声时间关联长度 ΔT_c 的变化曲线 (引自文献[23])







之前则一直在零附近振荡。 当 ΔT_c达到一定值时,平均 速度也会达到一个饱和值。 图 5(b)则显示了饱和平均速 度值随噪声强度A的变化曲 线,它表明,只有当A大到一 定程度时,粒子平均速度才 比较明显。当A过大时,粒子 平均速度反而下降,这是由于 正弦力太大从而相对削弱了 不对称势的作用而引起的。

这里我们用的正弦力是 一个周期力,是完全不随机 的,而由它引发单向运动所 需的临界长度180 ps远大于 (5)式热噪声的临界时间关联 长度。在两者之间,我们还 可以选取随机性适中的噪声 形式,即令(5)式中的两个变 量 $A(A = \sqrt{2\eta k_B T} \xi_0)$ 与 τ_i 中的 一个取固定值,然后研究平 均速度随 ΔT 的变化,结果 如图(6)所示。

图 6(a) 与 图 4(a) 很 相 似,临界时间也相近,远小 于图 5(a)所示的临界时间。 图 6(b)则显示临界时间约为 90 ps,虽大于图 4(a)所示的 10 ps,但却小于图 5(a)所示 的 180 ps。上述几种热噪声 形式显示,噪声的随机性越 强,所需的临界自相关时间 越短。

我们注意到,对于宏观 与介观情况的粒子,一般会 由于过阻尼条件而忽略惯性 项的作用。上述计算时并没 有这样处理。因此我们需要 考察一下惯性项的影响。我 们对图 5(b)所代表的情形进行研究,去掉惯性项后进行计算,并将结果进行对比,可得图(7)。

由图7可以看出,惯性项的影响明显。但有 意思的是,饱和平均速度从不明显到明显的转折 点,以及饱和平均速度随噪声强度4增大开始下 降的转折点,这二者却不受惯性项的影响。

对于数值运算,时间步长的选取往往影响较 大。我们研究中所用的步长为1 fs,下面我们选 取时间步长为0.5 fs及0.25 fs,并观察会对结果造 成什么影响。结果如图8所示。

由图 8(a),(b),(c)可以看出,不同时间步长 得到的结果基本重合,说明计算结果对时间步长 的选取不敏感。

通过上面的介绍,我们得知,在所研究体系 为纳米尺度时,由于热噪声的自相关时间不可忽 略,体系可以在没有外扰动存在的情况下产生持 续单向流动。为产生这样的单向流动,所需的临 界噪声自相关时间与不对称势的周期长度相关。 这种现象可以这样理解:粒子跨过较长的空间间 隔时,往往需要有持续较长时间的、方向较固定







图7 饱和平均速度随热噪声强度4的变化曲线,其中实线 为含惯性项的朗之万方程的计算结果,圆圈为忽略惯性项 的朗之万方程的计算结果(引自文献[23])

的力作用于它。这方面的研究工作进展将为我们 理解纳米尺度的输运机制提供一个很好的启示。

5 结束语和讨论

宏观尺度下,由于热噪声可近似看作是白噪 声,为了在不对称体系内产生持续单向运动,必

> 须有一个具有一定自相关 时间的额外驱动。而到了 分子尺度,模拟显示热 噪声的自相关时间为10ps 量级,此时这一自相关时 间长度已经不可忽视。因 而在分子尺度时,热噪声 不能被简单地作为白噪声 处理, 而必须当作色噪声 处理。最近的理论研究进 展表明,这样的热噪声耦 合恰当的不对称体系是有 可能产生单向运动的。需 要指出的是,这类单向输 运并没有违反热力学第二 定律,因为这不同于宏观 尺度下维持体系的不对称 性不需要额外做功,分子 尺度下热噪声会破坏体

系的不对称性。如果没有额外能量输入,以维持 体系的不对称性,这种单向运动其实只能在短时 间内维持^[24]。也正因为如此,整个体系是一个非 平衡系统,因而细致平衡与可逆性可以不必保 持。我们需要注意的是,在目前的分子尺度的简 单理论模型中,我们还是把粒子作为质点处理, 用朗之万方程来描述粒子的运动。其实在分子尺 度,目标粒子本身的空间不对称性,也有可能在 热噪声环境中引发与本身不对称性相关的有限时 间内的不对称扩散^[25,26],而在宏观情况下,这种 不对称往往是可以忽略的。因而在做进一步的研 究时,需要将分子尺度这种由于粒子本身的空间 不对称性而引发的不对称扩散加入到粒子的运动 方程中。同时,在目前的简单分子尺度理论模型 中,采用了将粒子受力分成噪声项和阻尼项这两

参考文献

- [1] Smoluchowski M V. Physik Zeitschr., 1912, 13:1069
- [2] Feynman R P, Leighyon R B, Sands M. The Feynman Lectures on Physics. Vol. 1, Chapter 46. Addison-Wesley: Reading, MA, 1963
- [3] Reimann P. Phys. Rep., 2002, 361:57
- [4] Muller F, Birner A, Schilling J et al. Phys. Status Solidi A, 2000, 182:585
- [5] Kelly T R, Sestelo J P, Tellitu I. J. Org. Chem., 1998, 63: 3655
- [6] Davis A P. Angew. Chem. Int. Edit., 1998, 37:909
- [7] Gong X J, Li J Y, Lu H J *et al*. Nat. Nanotechnol., 2007,2:709
- [8] Wan R Z, Lu H J, Li J Y et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2009, 11:9898
- [9] Joseph S, Aluru N R. Phys. Rev. Lett., 2008, 101:604502
- [10] Bonthuis D J, Horinek D, Bocquet L et al. Phys. Rev. Lett., 2009,103:144503
- [11] Bonthuis D J, Horinek D, Bocquet L et al. Langmuir, 2010, 26: 12614
- [12] Wong-Ekkabut J, Miettinen M S, Dias C et al. Nat. Nanotechnol., 2010, 5:555

个分立部分的处理方式。实际上到了分子尺度 时,热噪声的具体形式并不清楚,而在宏观情况 下,噪声项和阻尼项之间的关联也不一定继续成 立。目前的理论模型只是考虑了噪声项和阻尼项 互相独立这一最简单的情况,并得到了热噪声可 以引发单向流的结论。而当需要进一步研究分子 尺度这样的单向运动的特点时,也需要考虑噪声 项和阻尼项之间的联系。

由于不对称性普遍存在于各种生物通道以 及生物分子的传输过程中,这种由环境有色热 噪声引起的单向输运的机制,为这类分子尺度 下的特殊输运现象提供了一种可能的解释,并 有可能帮助我们设计一些如纳米水泵那样的纳 米器件。

- [13] Johnson J B. Phys. Rev., 1928, 32:97
- [14] Nyquist H. Phys. Rev., 1928, 32:110
- [15] Callen H B, Welton T A. Phys. Rev., 1951, 83:34
- [16] Jung P, Kissner J G, Hanggi P. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 3436
- [17] Mateos J L. Phys. Rev .Lett., 2000, 84:258
- [18] Magnasco M O. Phys. Rev. Lett., 1993, 71:1477
- [19] Kettner C, Reimann P, Hanggi P et al. Phys. Rev. E, 2000, 61:312
- [20] Arzola A V, Volke-Sepulveda K, Mateos J L. Phys. Rev. Lett., 2011, 106:168104
- [21] Bao J D, Zhou Y, Lu K. Phys. Rev. E, 2006, 74:041125
- [22] Zhu Z, Sheng N, Wan R Z et al. J. Phys. Chem. A, 2014, DOI: 10.1021/jp5009785
- [23] Wan R Z, Hu J, Fang H P. Sci. China Phys. Mech., 2012, 55:751
- [24] Kelly T R, Tellitu I, Sestelo J P. Angewandte Chemie-International Edition in English, 1997, 36:1866
- [25] Sheng N, Tu Y S, Guo P et al. J. Hydrodyn., 2012, 24:969
- [26] Sheng N, Tu Y S, Guo P et al. Sci. China Phys. Mech., 2013, 56: 1047