

Фотоуправляемые возвратно-поступательные молекулярные машины типа “гость–хозяин”

В. М. Розенбаум⁺¹⁾, М. Л. Дехтярь*, И. В. Шалочкина[×], Л. И. Трахтенберг[°]

⁺ Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины, 03164 Киев, Украина

* Институт органической химии НАН Украины, 02660 Киев, Украина

[×] Белорусский государственный университет, физический факультет, 220050 Минск, Беларусь

[°] Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, Россия

[∇] Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 21 апреля 2021 г.

После переработки 26 апреля 2021 г.

Принята к публикации 26 апреля 2021 г.

Установлены общие принципы функционирования управляемых светом молекулярных машин (*light-driven molecular machines*) с различными потенциальными энергиями броуновской частицы в силовом поле окружения в основном и возбужденном состояниях. Оптико-механическая связь временных зависимостей заселенности фотовозбужденного состояния частицы и ее координаты описывается в рамках теории, построенной для возвратно-поступательного броуновского фотомотора, состоящего из молекул красителя-гостя и кавитанда-хозяина и приводимого в действие лазерными импульсами. Рассчитаны временные зависимости спектроскопических и механических характеристик в приближении параболических потенциальных профилей основного и возбужденного состояний. Показано, что зависимость средней скорости возвратно-поступательного движения от периода следования сверхкоротких лазерных импульсов является немонотонной функцией с максимумом, определяющим оптимальный режим работы молекулярной машины. В случае, когда втягивание молекулы красителя в полость кавитанда затрудняет образование тушащего флуоресценцию скрученного состояния и константа скорости дезактивации молекулы-гостя убывает с ее координатой, время жизни флуоресценции полностью втянутого в кавитанд красителя существенно увеличивается, в согласии с имеющимися экспериментальными данными. Представленные в работе аналитические соотношения между механическими и оптическими характеристиками рассматриваемых возвратно-поступательных молекулярных машин открывают широкие возможности для управления их движением, а также наблюдаемой для них флуоресценцией.

DOI: 10.31857/S1234567821110100

Принципы действия наномашин, преобразующих различные виды неравновесных флуктуаций в направленное движение, обычно описываются соответствующими моделями броуновских рэтчетов. В таких моделях подразумевается, что поступление энергии в систему характеризуется временной зависимостью потенциальной энергии $U(x, t)$ броуновской частицы, взаимодействующей с окружением ($x = x(t)$ – координата частицы, t – время). Эта временная зависимость может возникать вследствие различных процессов: конформационных переходов под действием протекающих в частицах химических реакций (как в белковых молекулярных моторах), переключения электрических полей между электродами, изменения температуры системы, интерферен-

ции лазерных пучков или лазерных импульсов, вызывающих электронные переходы в частицах [1–4]. Важную роль в функционировании броуновских рэтчетов играют также симметричные закономерности [5, 6].

Если направленное (поступательное, вращательное или возвратно-поступательное) движение наночастиц инициируется их фотовозбуждением, то говорят о броуновских фотомоторах [7–10]. Такие наноразмерные устройства характеризуются различными распределениями плотности заряда частицы (молекулы) в основном S_0 и возбужденном S_1 электронных состояниях и, следовательно, различными соответствующими потенциальными энергиями $U_0(x)$ и $U_1(x)$. Анализ координатных зависимостей потенциальных профилей $U_0(x)$ и $U_1(x)$ позволяет наглядно объяснить принципы работы поступа-

¹⁾e-mail: vik-roz@mail.ru

тельных [10] и вращательных [11] фотомоторов. Если плотность вероятности нахождения частицы с координатой в состоянии S_j ($j = 0, 1$) в момент времени t обозначить через $\rho_j(x, t)$, то средняя потенциальная энергия определяется соотношением $U(x, t) = \sum_j \rho_j(x, t) U_j(x)$ (приближенно можно считать, что $U(x, t) = \sum_j n_j(t) U_j(x)$ [10], где $n_j(t) = \int \rho_j(x, t) dx$ – заселенность состояния S_j). Часто также рассматривается пространственно-временная зависимость потенциальной энергии аддитивно-мультипликативного вида $U(x, t) = u(x) + \sigma(t)w(x)$ [12, 13], в котором $u(x)$ и $w(x)$ – произвольные функции координаты, а функция $\sigma(t) = \pm 1$ описывает детерминистический или стохастический дихотомный процесс. В данной статье мы представляем общую схему описания фотомоторов, управляемых периодически следующими мгновенными лазерными импульсами, причем такой подход не требует введения средней потенциальной энергии.

Управляющим уравнением для функций распределения $\rho_j(x, t)$, описывающих диффузионную динамику и перераспределение частиц между состояниями S_j , является уравнение Смолуховского с источниками и стоками [14]:

$$\frac{\partial \rho_j(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_j(x, t)}{\partial x} + (-1)^j \Gamma(x) \rho_1(x, t), \quad j = 0, 1, \quad (1)$$

где

$$J_j(x, t) = -D_j e^{-\beta U_j(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U_j(x)} \rho_j(x, t) = -D_j \frac{\partial}{\partial x} \rho_j(x, t) - \zeta_j^{-1} U_j'(x) \rho_j(x, t) \quad (2)$$

– поток частиц ($U_j'(x) = dU_j(x)/dx$, ζ_j – коэффициент трения в состоянии S_j , $D_j = k_B T / \zeta_j$ – соответствующий коэффициент диффузии, $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, а $\Gamma(x)$ – полная константа скорости перехода из возбужденного электронного состояния в основное (учитывающая как излучательные, так и безызлучательные процессы), которая в общем случае может зависеть от координаты частицы (рис. 1).

Выведем уравнения для первых моментов распределений, а именно, заселенностей $n_j(t) = \int \rho_j(x, t) dx$ и средних значений координаты $\langle x(t) \rangle_j = \int x \rho_j(x, t) dx$ в состояниях S_j (область интегрирования зависит от типа рассматриваемого движения). Уравнение для $n_j(t)$ получается путем почленного интегрирования уравнения (1) по периоду поступательного или вращательного движения, или же по всей области изменения координаты,

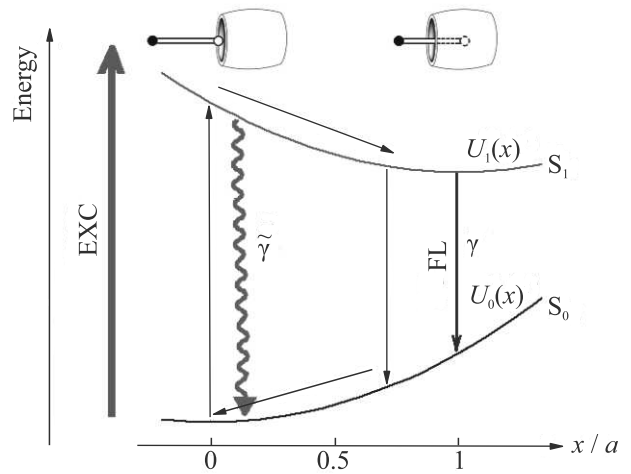


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема функционирования управляемой светом возвратно-поступательной молекулярной машины типа “гость–хозяин”, состоящей из молекул красителя и кавитанда. Под действием сверхкороткого лазерного импульса молекула красителя переходит во франк-кондоновское состояние, а затем релаксирует в возбужденное состояние с потенциальным профилем, обеспечивающим полное втягивание молекулы красителя в полость кавитанда. После дезактивации возбужденного состояния, вызванной излучательными и безызлучательными переходами в основное состояние, молекула красителя возвращается в начальное (частично втянутое в кавитанд) положение.

описывающей возвратно-поступательное движение. Уравнение для $\langle x(t) \rangle_j$ получается аналогично, но с почленным домножением (1) на x и последующим использованием интегрирования по частям. В случае поступательного или вращательного движения интегралы от производных периодических функций по периоду равны нулю, тогда как для возвратно-поступательного движения они обращаются в нуль вследствие обращения в нуль функций распределения и потоков на границах рассматриваемой области ($U_j(\pm\infty) \rightarrow 0$, $U_j(x)$ – удерживающие потенциалы). В результате получаем следующие уравнения, справедливые для всех вышеуказанных типов движения броуновского фотомотора:

$$\frac{dn_j(t)}{dt} = (-1)^j \langle \Gamma(x) \rangle_1, \quad \sum_j n_j(t) = 1, \quad (3)$$

$$\frac{d\langle x(t) \rangle_j}{dt} = -\zeta_j \langle U_j'(x) \rangle_j + (-1)^j \langle x \Gamma(x) \rangle_1.$$

Для рассматриваемого в данной статье возвратно-поступательного движения потенциальные энергии $U_j(x)$ соответствуют удерживающим потенциалам, форма которых определяется рас-

смагриваемым объектом. Например, для полимеров, состоящих из бистабильных фоточувствительных азобензольных звеньев, можно чередовать удлиненное и сжатое состояния, переключая лазерными импульсами транс- и цис-конфигурации азогрупп [15]. При этом потенциальный профиль $U_0(x)$ – двухъямный (бистабильный), а $U_1(x)$ – параболический. Сдвинутыми относительно друг друга параболическими профилями $U_0(x)$ и $U_1(x)$ описывается возвратно-поступательное движение двух связанных белковых частиц, которое вследствие специфики белкового трения (зависимости коэффициента трения от скорости скольжения) может быть преобразовано в поступательное движение этих частиц вдоль поверхности [16–18].

Если рассматривать потенциальные профили в параболическом приближении $U_j(x) = k_j(x - a_j)^2/2$, а константу скорости дезактивации считать независимой от координаты, т.е. $\Gamma(x) = \gamma$, то средние значения величин в уравнениях (3) можно выразить через первые моменты распределений $\rho_j(x, t)$: $\langle U'_j(x) \rangle_j = k_j \langle x(t) \rangle_j - k_j a_j n_j(t)$, $\langle \Gamma(x) \rangle_1 = \gamma n_1(t)$, $\langle x \Gamma(x) \rangle_1 = \gamma \langle x(t) \rangle_1$. С учетом этого система уравнений (3) дает замкнутое описание возвратно-поступательного движения. Для простоты будем считать, что кривизна потенциальных рельефов и коэффициенты трения одинаковы в основном и возбужденном состояниях ($k_j = k$, $\zeta_j = \zeta$), а минимумы парабол в этих состояниях находятся в начале координат $x = 0$ и в точке $x = a$ ($a_0 = 0$, $a_1 = a$), так что возвратно-поступательное движение фотомотора совершается между этими точками (рис. 1).

В современной нанофотонике используются фемтосекундные лазерные импульсы, позволяющие достигать высоких интенсивностей электромагнитного излучения без необратимого разрушения материала и таким образом осуществлять уникальные режимы взаимодействия света с наноструктурами и молекулярными агрегатами [19]. Поскольку движение нанобъектов характеризуется временами порядка пико- и наносекунд, то импульсы с длительностями менее 40 фс [20] можно считать практически мгновенными. В момент окончания сверхкороткого лазерного импульса успевает измениться (за 10^{-15} с) только распределение электронной плотности молекулы, в то время как положения ядер и, соответственно, положение молекулы в целом остаются неизменными, т.е. молекула переходит во франк-кондоновское возбужденное состояние [21] согласно адиабатическому приближению Борна–Оппенгеймера. Поэтому начальное положение молекулы (со средней координатой x) после действия импульса остается неизменным, тогда

как минимум потенциальной энергии сдвигается в точку $x = a$.

Возвратно-поступательное движение молекулы можно осуществить путем генерации периодических сверхкоротких лазерных импульсов с периодом τ . В таком процессе текущее время t удобно характеризовать номером лазерного импульса $l = 1, 2, \dots$ и промежуток времени \tilde{t} после его окончания, так что $t = (l - 1)\tau + \tilde{t}$, где $0 < \tilde{t} < \tau$. Тогда при сделанных выше допущениях и введении новых обозначений $x_l(\tilde{t}) = \sum_j \langle x(t) \rangle_j$, $n_l(\tilde{t}) = n_1(t)$ из уравнений (3) получается следующая система уравнений для функций $x_l(\tilde{t})$ и $n_l(\tilde{t})$:

$$\begin{cases} \dot{x}_l(\tilde{t}) + \kappa x_l(\tilde{t}) = \kappa a n_l(\tilde{t}), \\ \dot{n}_l(\tilde{t}) + \gamma n_l(\tilde{t}) = 0, \end{cases} \quad (4)$$

(где $\kappa = k/\zeta$).

Далее зададим начальные условия для системы (4), учитывающие, что молекулярное распределение электронной плотности, как отмечалось выше, подстраивается под лазерный импульс практически мгновенно, в то время как сама молекула не меняет свое положение (значения координаты до и сразу после лазерного импульса совпадают), а при небольших τ не успевает возвращаться в исходное положение:

$$n_l(0) = 1, \quad x_l(0) = 0, \quad x_l(0) = x_{l-1}(\tau) \quad (l = 2, 3, \dots). \quad (5)$$

Тогда $n_l(\tilde{t}) = \exp(-\gamma\tilde{t})$, а решение системы уравнений (4) для $x_l(\tilde{t})$ принимает вид:

$$x_l(\tilde{t}) = x_l(0)e^{-\kappa\tilde{t}} + \frac{\kappa a}{\kappa - \gamma}(e^{-\gamma\tilde{t}} - e^{-\kappa\tilde{t}}), \quad 0 \leq \tilde{t} \leq \tau, \quad (6)$$

$$x_l(0) = \frac{\kappa a}{\kappa - \gamma}(e^{-\gamma\tau} - e^{-\kappa\tau}) \frac{1 - e^{-\kappa\tau(l-1)}}{1 - e^{-\kappa\tau}}, \quad l = 1, 2, \dots$$

На вставке к рис. 2 изображена зависимость $x_l(\tilde{t})$ при $\gamma = 50$ ГГц и $\kappa = 25$, 250 ГГц для первых пяти импульсов с интервалом следования $\tau = 30$ пс. Эта зависимость имеет переходную область с шириной порядка $\tau + \kappa^{-1}$, в которой функция $x(t)$ изменяется от начального значения $x(0) = 0$ до области установившихся значений ($l \gg 1$), где она становится периодической, $x(t + \tau) = x(t)$. При этом минимальные значения x_{\min} , принимаемые функцией $x(t)$, определяются соотношением (6) для $x_l(0)$ с $e^{-\kappa\tau(l-1)} \ll 1$, а ее максимальные значения x_{\max} определяются выражениями

$$x_{\max}(\tilde{t}_{\max}) = a e^{-\gamma\tilde{t}_{\max}} = a \left(\frac{\kappa}{\gamma} \frac{1 - e^{-\gamma\tau}}{1 - e^{-\kappa\tau}} \right)^{\gamma/(\gamma - \kappa)}, \quad (7)$$

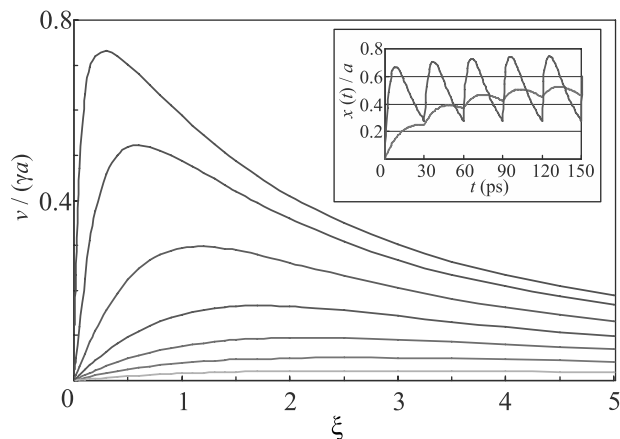


Рис. 2. (Цветной онлайн) Динамика $x(t)$ (на вставке) и средняя скорость возвратно-поступательного движения как функции безразмерного периода $\xi = \gamma\tau$ следования лазерных импульсов, рассчитанные по формулам (6) и (8). Кривые в основной области графика соответствуют снизу вверх $\lambda = \kappa/\gamma = 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 20, 100$. На вставке $\tau = 30$ пс, $\gamma = 50$ ГГц и $\lambda = 0.5, 5$ (кривые снизу вверх)

$$\tilde{t}_{\max} = \frac{1}{\kappa - \gamma} \ln \left(\frac{\kappa}{\gamma} \frac{1 - e^{-\gamma\tau}}{1 - e^{-\kappa\tau}} \right),$$

откуда следует аналитическое представление для средней скорости возвратно-поступательного движения:

$$\begin{aligned} v &\equiv \frac{x_{\max} - x_{\min}}{\tau} = \\ &= \frac{\gamma a}{\xi} \left[\left(\lambda \frac{1 - e^{-\xi}}{1 - e^{-\lambda\xi}} \right)^{1/(1-\lambda)} + \frac{\lambda}{1-\lambda} \frac{e^{-\xi} - e^{-\lambda\xi}}{1 - e^{-\lambda\xi}} \right] \xrightarrow{\lambda \rightarrow 1} \\ &\xrightarrow{\lambda \rightarrow 1} \frac{\gamma a}{\xi} [e^{-\eta(\xi)} + \eta(\xi) - 1], \quad (8) \\ \eta(\xi) &\equiv 1 - \frac{\xi}{e^\xi - 1}, \quad \lambda \equiv \frac{\kappa}{\gamma}, \quad \xi \equiv \gamma\tau. \end{aligned}$$

Зависимость средней скорости от безразмерного периода следования импульсов ξ оказывается немонотонной функцией с максимумом, определяющим оптимальный режим работы возвратно-поступательного броуновского мотора. Заметим, что система уравнений (4) и ее решения (6)–(8) не зависят от температуры. Это полностью согласуется с выводами нашей работы [22], в которой было показано, что если константы скоростей переходов не зависят от координаты, а потенциальные энергии $U_j(x)$ на больших расстояниях ведут себя как x^α , то тепловой шум играет конструктивную ($\alpha > 2$) или деструктивную ($\alpha < 2$) роль, а при $\alpha = 2$, т.е. при параболических потенциалах, как в нашем случае, играет нейтральную роль.

Перейдем к рассмотрению экспериментально важного случая, когда константа скорости дезактивации $\Gamma(x)$ зависит от координаты молекулы. Влияние зависимости $\Gamma(x)$ на свойства фотомотора проанализирована на примере супрамолекулярной системы типа “гость–хозяин”, которая состоит из молекул органического стирилового красителя и кавитанда кукурбитурила и обладает функциями молекулярной машины [23, 24]. Установлено, что в основном электронном состоянии данного комплекса молекула красителя одним из своих концов частично входит в полость молекулы кавитанда. Такое начальное положение центра масс молекулы красителя относительно кавитанда характеризуется значением координаты $x = 0$ (на длинной оси молекулы-хозяина), в соответствии с положением минимума параболы $U_0(x)$ в точке $a_0 = 0$. В возбужденном состоянии минимум потенциальной энергии $U_1(x)$ сдвинут по оси x в точку, соответствующую центру масс молекулы красителя, полностью втянутой в кавитанд, $a_1 = a$ (рис. 1).

Мгновенный лазерный импульс вызывает ряд процессов разного временного масштаба. Во-первых, вследствие быстрой колебательной релаксации (10^{-12} – 10^{-11} с) и достаточно быстрой (10^{-11} – 10^{-10} с) внутренней конверсии происходит распад франк-кондоновского состояния во флуоресцентное возбужденное состояние (уровень S_1 на рис. 1). Эти быстрые процессы не входят в наше описание, которое включает только последующую деградацию флуоресцентного состояния (соответственно, временная зависимость заселенности этого состояния описывается чисто убывающей функцией, а экспериментально наблюдаемый начальный участок возрастания этой величины в течение нескольких пикосекунд после импульса не рассматривается). Распад состояния S_1 включает медленный (10^{-9} – 10^{-7} с) излучательный переход в основное состояние с константой скорости γ и безызлучательные процессы, среди которых преобладает быстрая (10^{-13} – 10^{-11} с) релаксация путем ортогонального скручивания в состояние ТИСТ (*twisted intermolecular charge transfer state* – скрученное возбужденное состояние с переносом заряда [25]) с константой скорости $\tilde{\gamma}$.

Состояние ТИСТ часто дезактивируется посредством мгновенного безызлучательного перехода молекулы в основное состояние через коническое пересечение состояний S_1 – S_0 (так называемую фотохимическую воронку [25]). По мере втягивания молекулы красителя под действием кулоновских сил [24] в полость кавитанда она вынуждена принимать те

конформации, которые оптимально заполняют пространство полости, так что ортогонально скрученное состояние ТИСТ, ведущее к безызлучательной дезактивации, становится все более затрудненным. Поэтому можно предположить, что квантовый выход флуоресценции (а значит, и ее продолжительность) для молекулы красителя, полностью втянутой в полость кавитанда, будет больше, чем в случае частичного втягивания (только одного конца молекулы) [26]. С учетом этого константу скорости распада возбужденного состояния молекулы красителя $\Gamma(x)$ можно задать для простоты линейно убывающей функцией координаты в интервале $0 < x < a$:

$$\Gamma(x) = \begin{cases} \gamma + \tilde{\gamma}, & x < 0 \\ \gamma + \tilde{\gamma}(1 - x/a), & 0 < x < a, \\ \gamma, & x > a. \end{cases} \quad (9)$$

Измерение многоэкспоненциального затухания флуоресценции действительно подтверждает, что полное втягивание молекулы стирилового красителя вглубь полости кукурбитурила значительно увеличивает самое продолжительное время флуоресценции: примерно с 50 до 100–200 пс [24]. Эти времена по порядку величины определяют значения введенных в соотношениях (9) параметров $\tilde{\gamma}^{-1}$ и γ^{-1} , соответственно.

Если период следования лазерных импульсов τ удовлетворяет условию $\tau \gg \gamma^{-1} > \tilde{\gamma}^{-1}$, то молекула красителя успевает между импульсами возвратиться в исходное положение, и все последующие периоды повторяют первый. Введем нормированные на единицу равновесные функции распределения $\rho_j^{(eq)}(x)$, соответствующие потенциальным профилям $U_j(x)$ ($j = 0, 1$):

$$\rho_j^{(eq)}(x) = \exp(-\beta U_j(x)) / \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\beta U_j(x)). \quad (10)$$

Тогда можно выбрать следующие начальные условия для уравнений (1), (2) (соответствующие моменты времени сразу после окончания очередного сверхкороткого лазерного импульса): $\rho_0(x, \tau) = \rho_1(x, 0) = \rho_0^{(eq)}(x)$, $\rho_1(x, \tau) = \rho_0(x, 0) = 0$. Эти уравнения с заданными начальными условиями были решены численно для получения временных зависимостей заселенности возбужденного состояния и средней координаты молекулы красителя (рис. 3).

Зависимости $n_1(t)$ и $x(t)$ включают два характерных временных интервала. На первом из них, с продолжительностью порядка κ^{-1} , функция $n_1(t)$ быстро спадает (с коэффициентом затухания порядка $\gamma + \tilde{\gamma}$), а функция $x(t)$ быстро возрастает до максимального значения. Обе функции почти не зависят от

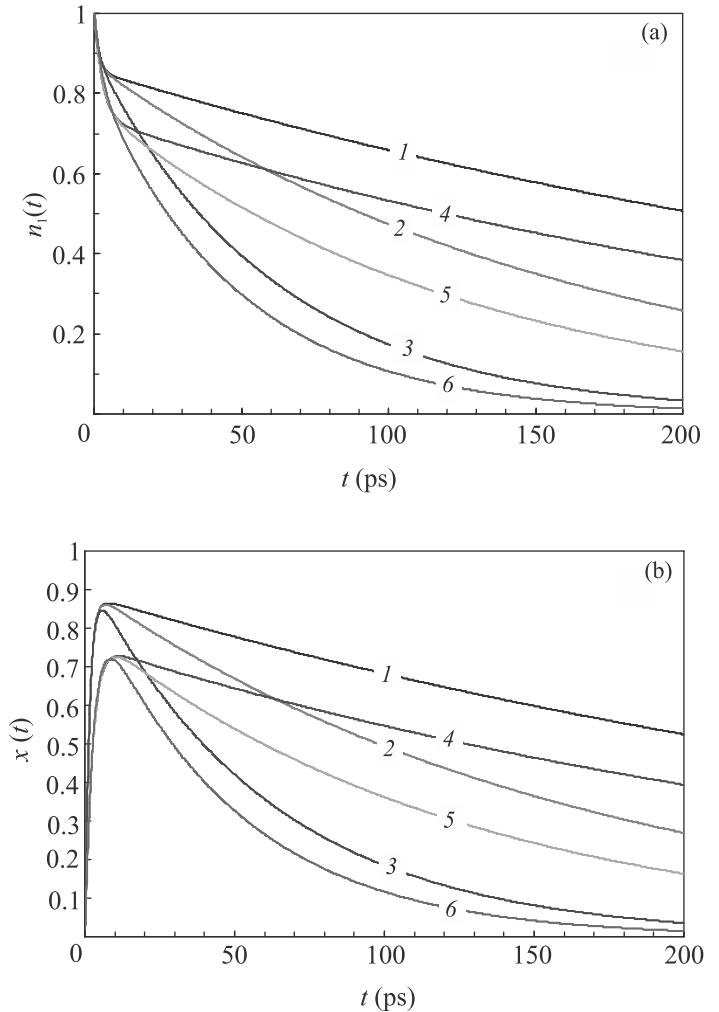


Рис. 3. (Цветной онлайн) Временные зависимости заселенности флуоресцентного уровня (а) и координаты (б) молекулы красителя для одного цикла возбуждения при $\tilde{\gamma} = 100$ ГГц, $\gamma = 1$ ГГц. Кривые 1–3 соответствуют значениям $D/a^2 = 1, 10, 100$ ГГц с $\kappa = 600$ ГГц, а кривые 4–6 – тем же значениям D/a^2 с $\kappa = 300$ ГГц

величины коэффициента диффузии, что свидетельствует о движении за счет быстрого спуска частицы к минимуму потенциальной ямы в точке $x = a$ (недиффузионная стадия движения). На втором интервале временных зависимостей функция распределения становится пропорциональной $\rho_1^{(eq)}(x)$ с коэффициентом пропорциональности $n_1(t)$: $\rho_1(x, t) \approx n_1(t)\rho_1^{(eq)}(x)$ (установление квазиравновесия). Подставляя это распределение в выражение для среднего значения $\langle \Gamma(x) \rangle_1$, определяющего скорость ухода системы из возбужденного состояния (см. первое уравнение в (3)), получаем $\langle \Gamma(x) \rangle_1 \approx \bar{\Gamma}n_1(t)$, где величина $\bar{\Gamma}$, в дальнейшем называемая коэффициентом затухания, – константа скорости распада возбужден-

ного состояния на втором временном интервале, на котором функции $n_1(t)$ и $x(t)$ медленно спадают до нуля. Если известен потенциальный профиль возбужденного состояния $U_1(x)$ (а значит, и функция $\rho_1^{(eq)}(x)$, заданная соотношением (10)) и вид функции $\Gamma(x)$, то коэффициент затухания $\bar{\Gamma}$ определится соотношением:

$$\bar{\Gamma} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Gamma(x) \rho_1^{(eq)}(x). \quad (11)$$

На втором временном интервале функции $n_1(t)$ и $x(t)$ существенно зависят от коэффициента диффузии (диффузионная стадия движения). Для параболической потенциальной энергии $U_1(x)$ и функции $\Gamma(x)$, задаваемой соотношением (9), вычисление интеграла в (11) приводит к следующему выражению для коэффициента затухания $\bar{\Gamma}$:

$$\begin{aligned} \bar{\Gamma} &= \gamma + \frac{1}{2} \tilde{\gamma} \left[\operatorname{erfc}(z) + (z\sqrt{\pi})^{-1} (1 - e^{-z^2}) \right] \underset{z \gg 1}{\approx} \\ &\underset{z \gg 1}{\approx} \gamma + \frac{1}{2z\sqrt{\pi}} \tilde{\gamma} \left(1 - \frac{1}{2z^2} e^{-z^2} \right), \quad (12) \\ z &= \sqrt{\kappa a^2 / (2D)} = \sqrt{\kappa a^2 / 2k_B T} \end{aligned}$$

($\operatorname{erfc}(z)$ – дополнительная функция ошибок). Чем выше температура (больше значения параметра D/a^2), тем больше значения $\bar{\Gamma}$ и меньше длительность флуоресценции. Длительности спада функций на втором участке, рассчитанные по формуле (12), совпадают с полученными из численных зависимостей (рис. 3) и хорошо согласуются со спектроскопическими данными [24]. Подчеркнем, что зависимость обсуждаемых величин от температуры появляется исключительно из-за координатной зависимости константы скорости распада $\Gamma(x)$. Как отмечалось выше, если $\Gamma(x) = \text{const}$, то характеристики возвратно-поступательного движения в параболических потенциалах не зависят от температуры в полном согласии с нашими прежними результатами [22].

Таким образом, в настоящей работе механизм функционирования управляемых светом возвратно-поступательных молекулярных машин (*light-driven molecular machines*) схематически рассмотрен на примере броуновского фотомотора. Он описан с помощью потенциальных энергий частицы в основном и возбужденном состояниях, а также координатной зависимости константы скорости распада возбужденного состояния. Эта модель имеет общий характер, единообразно описывая действие трансляционных, вращательных и возвратно-поступательных молекулярных машин.

При анализе возвратно-поступательных броуновских моторов их потенциальные энергии играют роль удерживающих потенциалов. Использование параболического приближения для этих потенциалов позволило получить самосогласованное описание в терминах не зависящей от температуры средней координаты частицы. Если период следования сверхкоротких лазерных импульсов меньше времени релаксации рассматриваемой системы, то частица не успевает возвращаться в начальное состояние. В таком случае возвратно-поступательное движение характеризуется переходной областью, в которой средняя координата частицы $x(t)$ претерпевает колебания между начальным значением и областью установившихся значений, где функция $x(t)$ становится периодической. Рассматриваемые процессы могут быть описаны аналитически, если константа скорости распада возбужденного состояния частицы не зависит от ее координаты. Средняя скорость возвратно-поступательного движения в установившемся режиме оказывается немонотонной функцией периода следования лазерных импульсов. Положение максимума этой функции задает оптимальный режим работы рассматриваемой молекулярной машины.

Описание возвратно-поступательного движения конкретизировано для молекулярной машины типа “гость-хозяин”, в которой молекула красителя полностью втягивается в полость кавитанда при возбуждении лазерным импульсом и возвращается в начальное частично втянутое положение после дезактивации возбужденного состояния. Как обнаружено ранее [26], флуоресценция фотовозбужденной молекулы красителя тем продолжительнее, чем больше она втянута в кавитанд. Наблюдаемый эффект объясняется тем, что при полном втягивании молекулы красителя в кавитанд она не может релаксировать из возбужденного состояния в состояние ТИСТ, гасящее флуоресценцию. Данный эффект количественно описывается константой скорости распада возбужденного состояния, которая является убывающей функцией координаты молекулы красителя.

Построенная теория учитывает оптико-механическую связь временных зависимостей заселенности возбужденного состояния частицы и ее координаты и тем самым объясняет известный экспериментальный факт – существенное увеличение времени жизни флуоресценции молекулы, полностью втянутой в кавитанд [24]. Получены общие соотношения, позволяющие выражать коэффициент затухания (обратную длительность флуоресценции) через потенциальный профиль возбужденного

состояния, координатную зависимость константы скорости дезактивации системы и параметры модели.

Авторы благодарны Н. Х. Петрову за плодотворное обсуждение работы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания 45.22 (регистрационный номер АААА-А18-118012390045-2) и поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты 20-57-00007_Bel_a и 21-57-52006_MNT_a) и Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (проект Ф20Р-032).

1. P. Hänggi and F. Marchesoni, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 387 (2009).
2. O. Kedem, B. Lau, M. A. Ratner, and E. A. Weiss, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **114**, 8698 (2017).
3. Ю. В. Гуляев, А. С. Бугаев, В. М. Розенбаум, Л. И. Трахтенберг, *УФН* **190**, 337 (2020) [*Phys.-Uspekhi* **63**, 311 (2020)].
4. J. A. Fornés, *Principles of Brownian and Molecular Motors*, Springer, Cham (2021).
5. P. Reimann, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4992 (2001).
6. В. М. Розенбаум, И. В. Шапочкина, Ё. Тераниши, Л. И. Трахтенберг, *Письма в ЖЭТФ* **107**, 525 (2018) [*JETP Lett.* **107**, 506 (2018)].
7. M. L. Dekhtyar, A. A. Ishchenko, and V. M. Rozenbaum, *J. Phys. Chem. B* **110**, 20111 (2006).
8. S. Saha and J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **36**, 77 (2007).
9. Y. B. Zheng, H. Qingzhen, Y.-W. Yang, B. Kiraly, I.-K. Chiang, and T. J. Huang, *J. Nanophotonics* **4**, 042501 (2010).
10. V. M. Rozenbaum, M. L. Dekhtyar, S. H. Lin, and L. I. Trakhtenberg, *J. Chem. Phys.* **145**, 064110 (2016).
11. R. Augulis, M. Klok, B. L. Feringa, and P. H. M. van Loosdrecht, *Phys. Status Solidi C* **6**, 181 (2009).
12. В. М. Розенбаум, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 391 (2008) [*JETP Lett.* **88**, 342 (2008)].
13. В. М. Розенбаум, И. В. Шапочкина, Л. И. Трахтенберг, *УФН* **189**, 529 (2019) [*Phys.-Uspekhi* **62**, 496 (2019)].
14. P. Reimann, *Phys. Rep.* **361**, 57 (2002).
15. T. Hugel, N. B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz, and H. E. Gaub, *Science* **296**, 1103 (2002).
16. A. Mogilner, M. Mangel, and R. J. Baskin, *Phys. Lett. A* **237**, 297 (1998).
17. H. C. Fogedby, R. Metzler, and A. Svane, *Phys. Rev. E* **70**, 021905 (2004).
18. Yu. A. Makhnovskii, V. M. Rozenbaum, D.-Y. Yang, S. H. Lin, and T. Y. Tsong, *Eur. Phys. J. B* **52**, 501 (2006).
19. А. А. Иванов, М. В. Алфимов, А. М. Желтиков, *УФН* **174**, 743 (2004) [*Phys.-Uspekhi* **47**, 687 (2004)].
20. V. V. Yakovlev, A. A. Ivanov, and V. Shcheslavskiy, *Appl. Phys. B* **74**, 145 (2002).
21. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, М. (1974).
22. Yu. A. Makhnovskii, V. M. Rozenbaum, S.-Y. Sheu, D.-Y. Yang, L. I. Trakhtenberg, and S. H. Lin, *J. Chem. Phys.* **140**, 214108 (2014).
23. A. I. Vedernikov, N. A. Lobova, L. G. Kuz'mina, J. A. K. Howard, Yu. A. Strelenko, M. V. Alfimov, and S. P. Gromov, *J. Mol. Struct.* **989**, 114 (2011).
24. N. Kh. Petrov, D. A. Ivanov, Yu. A. Shandarov, I. V. Kryukov, A. A. Ivanov, M. V. Alfimov, N. A. Lobova, and S. P. Gromov, *Chem. Phys. Lett.* **647**, 157 (2016).
25. Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, and W. Rettig, *Chem. Rev.* **103**, 3899 (2003).
26. Z. Li, S. Sun, F. Liu, Y. Pang, J. Fan, F. Song, and X. Peng, *Dyes Pigm.* **93**, 1401 (2012).