

Разрушение полярона при разных способах моделирования термостата

Фиалко Н.С.¹, Ольшеев М.М.¹, Лахно В.Д.¹

¹ИМПБ РАН – филиал ИПМ им. М.В. Келдыша Российской академии наук

fialka@impb.ru

Вопрос о стабильности полярона, помещенного в молекулярную цепочку при конечной температуре, представляет интерес. Ранее было показано, что в модели Холстейна с термостатом Ланжевена разрушение полярона зависит не от температуры T , а от тепловой энергии цепочки NT , где N – количество сайтов в цепочке. Сейчас мы рассмотрели другой способ задания T : в начальный момент полярон возникает в цепочке, разогретой до заданной T , и рассчитываются траектории гамильтоновой системы уравнений, в которой есть сохраняющаяся величина – полная энергия. Показано, что в системе происходит перераспределение энергии, кинетическая энергия цепочки уменьшается; можно сказать, что внесение полярона «охлаждает цепочку». Разрушение полярона происходит в той же области значений NT , что и для системы с термостатом Ланжевена, однако T – не заданная начальными данными, а полученная после расчета из средней кинетической энергии. Для больших T результаты, усредненные по набору траекторий, в системе со случайной силой и результаты, усредненные по времени, для гамильтоновой системы близки, что не противоречит гипотезе эргодичности. В области делокализованных состояний привнесение полярона приводит к «охлаждению» цепочки на T порядка $Const/N$. Для биологически значимых температур около 300 К эта поправка незначительна, но в области малых температур такое уточнение может быть важным.

Ключевые слова: модель Холстейна, гамильтонова система, начальное распределение Максвелла, термостат Ланжевена.

Disrupting of a polaron with different thermostat simulations

Fialko N.S.¹, Olshevets M.M.¹, Lakhno V.D.¹

¹IMPB RAS – Branch of KIAM RAS

The question of the stability of a polaron placed in a molecular chain at a finite temperature is of interest. Recently, it was shown that in the Holstein model with a Langevin thermostat, the polaron disruption depends not on the temperature T , but on the thermal energy of the chain NT , where N is the number of sites in the chain. Now we have considered another way of T setting: at the initial moment, a polaron appears in a chain heated to a given T , and the trajectories of the Hamiltonian system of equations (which has a conserved quantity – the total energy) are calculated. It is shown that the redistribution of energy occurs in the system, the kinetic energy of the chain decreases; it can be said that the injection of a polaron "cools the chain". The destruction of the polaron occurs in the same range of NT values as for the system with a Langevin thermostat, however, T is not given by the initial data, but obtained after calculation from the average kinetic energy. For large values of T , the results averaged over a set of trajectories in a system with a random force and the results averaged over time for a Hamiltonian system are close, which does not contradict the ergodic hypothesis. In the region of delocalized states, polaron injection leads to a "cooling" of the chain by T about $Const/N$. For temperatures about 300 K (life conditions), this correction is insignificant, but at low temperatures such a refinement can be important.

Key words: Holstein model, Hamiltonian system, initial Maxwell distribution, Langevin thermostat.

1. Введение

Процессы, связанные с распространением заряда в квазиодномерных макромолекулах, например в ДНК, привлекают внимание исследователей в областях биофизики и нанобиоэлектроники (см., например, книги и обзоры [1–5] и ссылки в них).

Вычислительные эксперименты, моделирующие процессы переноса заряженной частицы (электрона или дырки) в квазиодномерных молекулярных цепочках, являются одним из инструментов изучения механизмов переноса.

Большой интерес вызывает поляронный механизм переноса заряда, благодаря своей стабильности [1, 5–9]. Важной частью здесь является динамика полярона в цепочках при конечной температуре окружающей среды [10–13].

Ранее для модели Холстейна с термостатом Ланжевена было показано, что разрушение полярона зависит не от температуры, а от тепловой энергии цепочки [14, 15].

В этой работе мы рассмотрели другой способ задания температуры T . Численно исследована динамика гамильтоновой системы из начальных данных «полярон возникает в цепочке, разогретой до заданной температуры».

2. Формулировка задачи

2.1. Модель

Модель основана на гамильтониане Холстейна для дискретной цепочки сайтов (в случае ДНК сайтом считается комплементарная пара оснований [14, 15]). В полуклассическом приближении, при выборе волновой функции Ψ в виде $\Psi = \sum_{n=1}^N b_n |n\rangle$, где b_n – амплитуда вероятности нахождения заряда на n -ом сайте ($n = 1, \dots, N$, N – длина цепочки), усредненный гамильтониан имеет вид:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_n M \dot{\tilde{u}}_n^2 + \frac{1}{2} \sum_n K \tilde{u}_n^2 + \sum_{m,n} v_{mn} b_m b_n^* + \sum_n \alpha' \tilde{u}_n b_n b_n^* \quad (1)$$

Здесь v_{mn} ($m \neq n$) – матричные элементы перехода заряда между m -м и n -м сайтами (зависящие от интеграла перекрытия), v_{nn} – энергия электрона на n -ом сайте. Мы рассматриваем приближение ближайших соседей, т.е. $v_{mn} = 0$, если $m \neq n \pm 1$. Полагаем, что внутрисайтовые колебания \tilde{u}_n относительно центра масс малы и могут считаться гармоническими; полагаем линейной зависимость энергии заряда на сайтах от смещений сайтов \tilde{u}_n , α' – константа связи квантовой и классической подсистем, M – эффективная масса сайта, K – упругая постоянная.

Уравнения движения гамильтониана (1) для однородной цепочки сайтов в безразмерной форме имеют вид

$$i \dot{b}_n = \eta (b_{n-1} + b_{n+1}) + \chi u_n b_n, \quad (2)$$

$$\ddot{u}_n = -\omega^2 u_n - \chi |b_n|^2. \quad (3)$$

Безразмерные величины связаны с размерными параметрами следующим образом: матричные элементы $\eta_{nm} = v_{nm} \tau / \hbar$ (τ – характерное время, $\tilde{t} = \tau t$), частоты колебаний сайтов $\omega = \sqrt{\tau^2 K / M}$, $\chi = \alpha' \sqrt{\tau^3 / \hbar M}$.

Соответствующая гамильтониану (1) энергия в безразмерном виде:

$$E_{tot} = E_{kin} + E_{pot} + E_\eta + E_\chi = \frac{1}{2} \sum_n v_n^2 + \frac{\omega^2}{2} \sum_n u_n^2 + \eta \sum_n (b_{n+1} b_n^* + b_n b_{n+1}^*) + \chi \sum_n u_n b_n b_n^*, \quad (4)$$

где $v_n = \dot{u}_n$ – скорость n -го сайта.

2.2. Вычислительный эксперимент

Система (2),(3) численно интегрировалась классическим методом Рунге – Кутты 4 порядка.

Начальные данные задаются как «полярон + температура»: сначала были рассчитаны значения b_n и u_n , соответствующие поляронному состоянию с наименьшей энергией; к этим смещениям u_n добавляются независимые гауссовы величины с распределением, соответствующим заданной температуре T , скорости сайтов $v_n = \dot{u}_n$ задаются распределением Максвелла.

Расчеты проводились для цепочек длиной $N = 40$ и $N = 80$ сайтов. Параметры $\eta = 0.456$ (соответствует полиадениновым фрагментам ДНК), $\omega = 0.5$, $\chi = 1$. Полученные ранее [15] оценки для системы в термостате Ланжевена: при выбранных значениях параметров разрушение полярона происходит в области больше $\{NT\}_{crit} \approx 600$, т.е. для $N = 40$ $T_{crit} \approx 15$ и для $N = 80$ $T_{crit} \approx 7.5$. Здесь мы задавали $(u_n(0), v_n(0))$ в диапазоне от 0 до 300 К для $N = 40$ и от 0 до 150 К для $N = 80$ сайтов. Для каждого N при заданной T генерировалось по три набора начальных данных $(u_n(0), v_n(0))$.

Шаг интегрирования $h = 0.0005$, расчетный интервал t_{max} порядка $10^6 - 10^7$. Необходимость интегрирования на больших временных интервалах связана с тем, что в системе со случайной силой, рассмотренной ранее [14], время прихода системы к термодинамически равновесному состоянию при малых T очень велико.

Для проверки результатов расчетов мы применили грубый аналог правила Рунге апостериорной оценки погрешности вычисления. Несколько вычислительных экспериментов выполнены с $h = 0.0002$, траектории при мельчении шага не сильно расходятся. Кроме того, в системе (2),(3) есть две сохраняющиеся величины: полная вероятность заряда в цепочке $S = \sum_n b_n b_n^* = 1$ и полная энергия системы (4) $E_{tot} = E_{tot}(0) = Const$. При численном интегрировании отклонение S и E_{tot} от начальных значений тоже служит показателем правильности расчета.

Траектории интегрировались на больших временах, затем рассчитывались средние по интервалу величины, в том числе $\bar{E}_{kin} = \frac{1}{\Delta t} \int_{\Delta t} E_{kin} dt$.

3. Результаты

Вычислительные эксперименты показывают, что в системе происходит перераспределение энергии, причем $\bar{E}_{kin} < E_{kin}(0)$; можно сказать, что внесение полярона «охлаждает» цепочку. На рис. 1 показаны

зависимости энергии (4) от времени для начальных данных «полярон + распределение скоростей v_n и смещений u_n сайтов цепочки для температуры $T_0 = 35$ ». При этом получаем оценку температуры по \bar{E}_{kin} на интервале Δt от 5×10^6 до 10^7 : $T \approx 16.6$

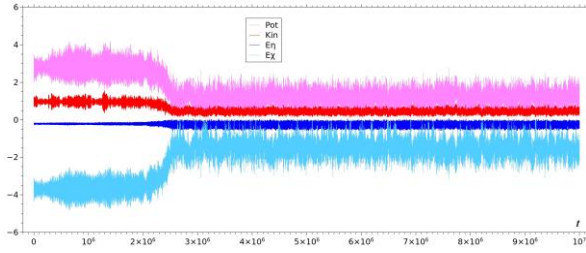


Рис. 1. Зависимости энергии от времени, цепочка 40 сайтов, распределение начальных u_n и v_n соответствует $T_0 = 35$.

Большие (по модулю) значения $E_\chi \approx -1.426$ и несовпадение кинетической $\bar{E}_{kin} \approx 0.434$ и потенциальной $\bar{E}_{pot} \approx 1.147$ энергий указывают на почти-поляронное состояние при $t > 3 \cdot 10^6$. Отметим, что для системы со случайной силой в цепочках $N = 40$ критическая температура $T \approx 15$ [15], а при $T = 35$ заряд находится в делокализованном состоянии.

На рис. 2 приведены результаты расчета средней энергии взаимодействия \bar{E}_χ в зависимости от энергии E_0 , отвечающей сгенерированному набору $(u_n(0), v_n(0))$. Когда заряд формирует поляронное состояние, \bar{E}_χ (по модулю) довольно велика (при $E_0/2 < 1$, см. рис. 2), а при делокализованном состоянии заряда \bar{E}_χ близка к нулю. Для системы со случайной силой в области делокализации оценка $\langle E_\chi \rangle \approx -(\chi/\omega)^2 2/N$ [15] дает значения $\langle E_\chi \rangle = -0.2$ для $N = 40$ и $\langle E_\chi \rangle = -0.1$ для $N = 80$, что хорошо совпадает со средними значениями для $E_0/2 > 2$ (см. рис. 2): $\langle \bar{E}_\chi \rangle \approx -0.1996$ для $N = 40$ и $\langle \bar{E}_\chi \rangle = -0.1021$ для $N = 80$.

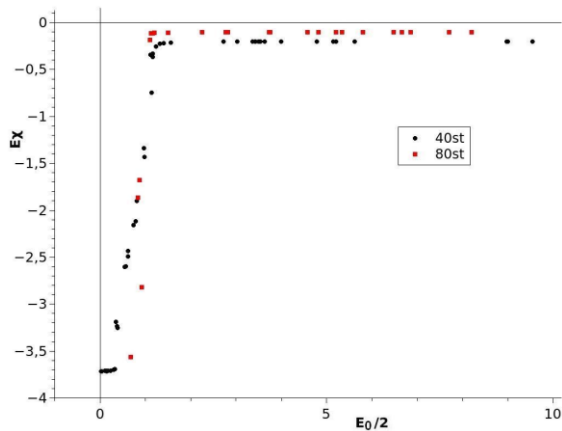


Рис. 2. Рассчитанные средние $\bar{E}_\chi(E_0/2)$: черные круги – для 40-сайтовых цепочек, красные – для 80-сайтовых.

На рис. 3 приведены средние кинетические энергии \bar{E}_{kin} в зависимости от E_0 . Все полученные результаты лежат ниже прямой $E_{kin} = E_0/2$, т.е. внесение полярона «охлаждает» цепочку. В области делокализованного состояния заряда точки хорошо ложатся на прямую, параллельную $E = E_0/2$ со сдвигом на 2η .

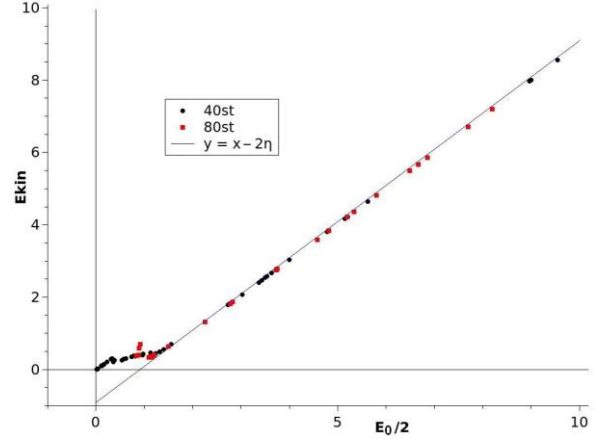


Рис. 3. Рассчитанные средние $\bar{E}_{kin}(E_0/2)$: черные круги – для 40-сайтовых цепочек, красные – для 80-сайтовых, и аппроксимирующая прямая в области делокализованного состояния заряда $E_0/2 > 2$.

Область существования полярона близка к зависимости, определенной ранее с ланжевеновским термостатом. Разрушение полярона тоже зависит от тепловой энергии цепочки NT , как и для системы со случайной силой. Однако использование T_0 при построении зависимости \bar{E} от E^*NT приводит к тому, что результаты для гамильтоновой системы лежат правее, чем результаты для системы с ланжевеновским термостатом, в которой заданная температура поддерживается автоматически (E^* – масштабный множитель, получающийся при обезразмеривании; для данных параметров и характерной температуры 1 К $E^* \approx 0.001309$, т.е. $E^*NT \approx 0.79$).

Найденные из (2), (3) зависимости лежат гораздо ближе к кривым, полученным в [15], если вместо NT_0 использовать определенные в конце расчета \bar{E}_{kin} . На рис. 4 представлены графики зависимости электронной части энергии $(E_{tot} - E^*NT)$ от тепловой энергии цепочки E^*NT , полученные в системе с ланжевеновским термостатом [15], и цветными символами показаны рассчитанные в гамильтоновой системе (2), (3) значения $E_{tot} - 2\bar{E}_{kin}$ (средняя кинетическая энергия равна половине полной энергии E^*NT цепочки без заряда). Видно, что переход от поляронного состояния (нижняя ветвь) к делокализованному происходит в одной области $E^*NT \approx 0.8$. Для верхней ветви видно хорошее совпадение при $N = 40$ для системы с ланжевеновским термостатом и гамильтоновой

системы (2), (3); результаты для $N = 80$ лежат чуть выше кривой для системы с ланжевеновским термостатом при $N = 60$ (это определяется энергией связи, см. рис. 2).

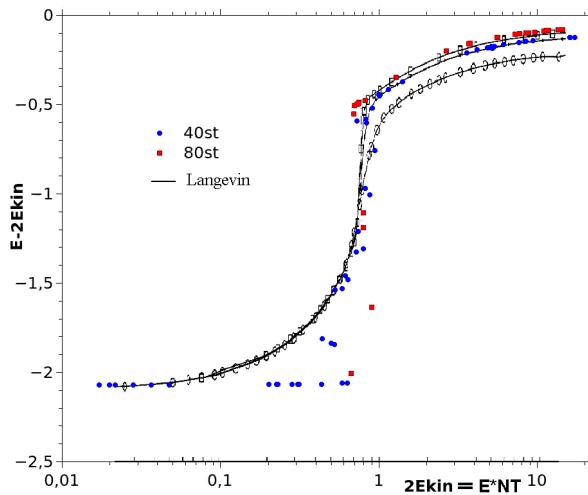


Рис. 4. Черные кривые – зависимости электронной части энергии от тепловой энергии цепочки E^*NT [15]: нижняя с эллипсами – для 20-сайтовой цепочки, средняя – для $N = 40$, и верхняя – для $N = 60$. Символами показаны результаты расчетов ($\bar{E}_{\text{tot}} - 2\bar{E}_{\text{kin}}$) системы (2),(3) в зависимости от $2\bar{E}_{\text{kin}}$, синими кружками для $N = 40$, красными – для $N = 80$ сайтов.

В «поляронной» области (нижняя ветвь рис. 4) результаты, посчитанные разными методами, расходятся гораздо сильнее. Возможно, более долгие расчеты в этой области системы (2), (3) покажут почти вертикальный переход с нижней полки графика на верхнюю.

4. Заключение

В модели Холстейна для случая «разогретая до заданной температуры T_0 цепочка + полярон» проведено численное моделирование динамики в замкнутой системе.

Показано, что в системе происходит перераспределение энергии: $\bar{E}_{\text{kin}} < E_0/2$; можно сказать, что внесение полярона «охлаждает» цепочку.

При малых значениях T_0 усредненные значения энергии отличается от результатов в системе с ланжевеновским термостатом, усредненных по реализациям.

Показано, что область существования полярона близка к зависимости, определенной ранее для системы с ланжевеновским термостатом. Разрушение полярона происходит в той же области значений NT , что и для системы со случайной силой, однако здесь T – не заданная начальными данными, а полученная после расчета из средней кинетической энергии.

Для больших T_0 (в области делокализации) средние результаты в системе со случайной силой и результаты для гамильтоновой системы близки, что не противоречит гипотезе эргодичности.

В области делокализованного состояния заряда средняя кинетическая энергия лежит на прямой $E = E_0/2 - 2\eta$. Т.е. в этой области привнесение полярона в цепочку из N сайтов приводит к «охлаждению» на $T \approx 2\eta/N$. Для биологически значимых температур около 300 К этот вклад несущественен, но в области малых температур такое уточнение может быть важным.

Расчеты проводились при параметрах модели, соответствующих polyA-фрагментам ДНК (полярон малого радиуса), но мы полагаем, что аналогичные результаты получатся в широком диапазоне коэффициентов.

5. Благодарности

Вычисления проведены с использованием оборудования ЦКП ИПМ им. М.В.Келдыша РАН (<http://ckp.kiam.ru>).

6. Список литературы

1. Long-range charge transfer in DNA II. *Topics in Current Chemistry*. Vol. 237. Ed. Schuster G. 2004. 245 p. ISBN 978-3-540-20131-1.
2. Charge migration in DNA. *Perspectives from physics, chemistry, and biology*. Ed. Chakraborty T. Springer, Berlin, 2007. 288 p. doi: [10.1007/978-3-540-72494-0](https://doi.org/10.1007/978-3-540-72494-0)
3. Lakhno V. DNA nanobioelectronics. *Int. J. Quant. Chem.* 2008. V. 108. Iss. 11. P. 1970–1981. doi: [10.1002/qua.21717](https://doi.org/10.1002/qua.21717)
4. *Nanobioelectronics – for Electronics, Biology, and Medicine*. Eds. Offenhäusser A., Rinaldi R. New York: Springer-Verlag, 2009. 337 p. doi: [10.1007/978-0-387-09459-5](https://doi.org/10.1007/978-0-387-09459-5)
5. Genereux J.C., Barton J.K. Mechanisms for DNA Charge Transport. *Chem. Rev.* 2010. V. 110. Iss. 3. P. 1642–1662. doi: [10.1021/cr900228f](https://doi.org/10.1021/cr900228f)
6. Kalosakas G., Rasmussen K., Bishop A. Nonlinear excitations in DNA: polarons and bubbles. *Synthetic Metals*. 2004. V. 141. P. 93–97. doi: [10.1016/j.synthmet.2003.08.020](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2003.08.020)
7. Cantu Ros O.G., Cruzeiro L., Velarde M.G., Ebeling W. On the possibility of electric transport mediated by long living intrinsic localized soliton modes. *Eur. Phys. J. B.* 2011. V. 80. P. 545–554. doi: [10.1140/epjb/e2011-10880-0](https://doi.org/10.1140/epjb/e2011-10880-0)
8. Chen L., Zhao Y., Tanimura Y. Dynamics of a one-dimensional holstein polaron with the hierarchical equations of motion approach. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. V. 6. Iss. 15. P. 3110–3115. doi: [10.1021/acs.jpcclett.5b01368](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01368)
9. Fratini S., Mayou D., Ciuchi S. The transient localization scenario for charge transport in crystalline organic materials. *Advanced Functional*

- Materials*. 2016. V. 26. P. 2292–2315. doi: [10.1002/adfm.201502386](https://doi.org/10.1002/adfm.201502386)
10. Ebeling W., Velarde M., Chetverikov A. Bound states of electrons with soliton-like excitations in thermal systems. Adiabatic approximations. *Condensed Matter Physics*. 2009. V. 12. Iss. 4. P. 633–645. doi: [10.5488/CMP.12.4.633](https://doi.org/10.5488/CMP.12.4.633)
 11. Voulgarakis N. The effect of thermal fluctuations on Holstein polaron dynamics in electric field. *Physica B*. 2017. V. 519. P. 15–20. doi: [10.1016/j.physb.2017.04.030](https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.04.030)
 12. Cisneros-Ake L., Cruzeiro L., Velarde M. Mobile localized solutions for an electron in lattices with dispersive and non-dispersive phonons. *Physica D – Nonlinear Phenomena*. 2015. V. 306. P. 82–93. doi: [10.1016/j.physd.2015.05.008](https://doi.org/10.1016/j.physd.2015.05.008)
 13. Iubini S., Lepri S., Livi R., Oppo G., Politi A. A chain, a bath, a sink, and a wall. *Entropy*. 2017. V. 19. Iss. 9. P. 445–15. doi: [10.3390/e19090445](https://doi.org/10.3390/e19090445)
 14. Лахно В.Д., Фиалко Н.С. О динамике полярона в классической цепочке с конечной температурой. *ЖЭТФ*. 2015. Т. 147. С. 142–148. doi: [10.7868/S0044451015010125](https://doi.org/10.7868/S0044451015010125)
 15. Фиалко Н.С., Соболев Е.В., Лахно В.Д. О расчетах термодинамических величин в модели Холстейна для однородных полинуклеотидов. *ЖЭТФ*. 2017. Т. 151. С. 744. doi: [10.7868/S0044451017040000](https://doi.org/10.7868/S0044451017040000)